LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXVII. VOL. XXVII. — 1897.

PARTE I.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXVII

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 28 gennaio 1897)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 26 febbraio 1897)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 31 marzo 1897)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 30 aprile 1897)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 10 giugno 1897)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 12 luglio 1897)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Mercuriourea e suoi sali;

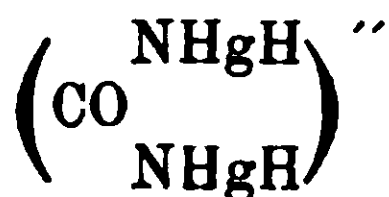
nota di G. RUSPAGGIARI.

(*Giunta il 20 ottobre 1896*).

Da molto tempo sono conosciute delle combinazioni mercuriali dell'urea le quali furono finora considerate come prodotti d'addizione dell'urea con ossido di mercurio, o con sali mercurici; oppure anche come prodotti d'addizione tra sali d'urea ed ossido mercurico.

Dai lavori che si sono fatti in questo Laboratorio nel corso di questi ultimi anni, è risultato che i composti organo-mercurici che si possono preparare dalle amine contengono il metallo intimamente combinato, e congiunto all'azoto e situato anche nel nucleo aromatico quando si tratti di aniline.

Ho studiato i composti mercuriali dell'urea conosciuti e ne ho prodotti di nuovi. Dalle mie indagini è risultato che tutti questi composti derivano dal radicale

$$\left(CO\begin{matrix}NHgH\\NHgH\end{matrix}\right)''$$

il quale funziona come un atomo di un metallo biatomico, e che denomino *mercuriourea.*

La costituzione dei composti mercurioureici risulta dimostrata da diversi fatti e principalmente da questi :

Fra i composti finora conosciuti non ve n'ha alcuno che corri-

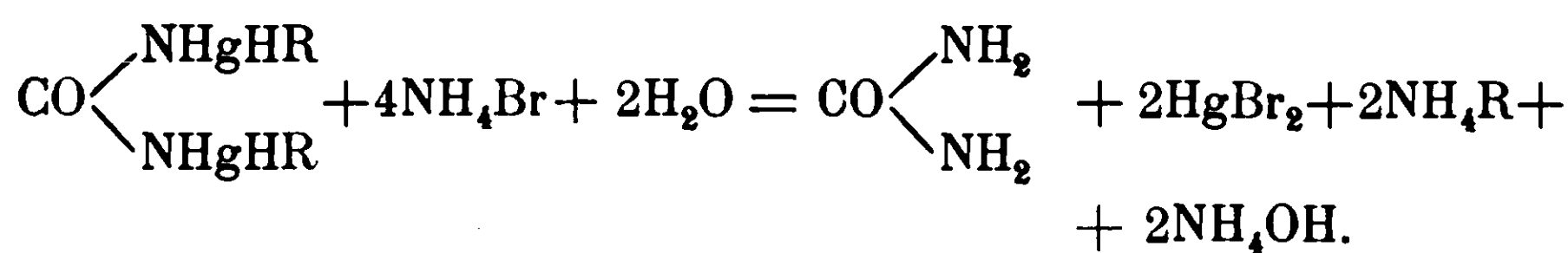
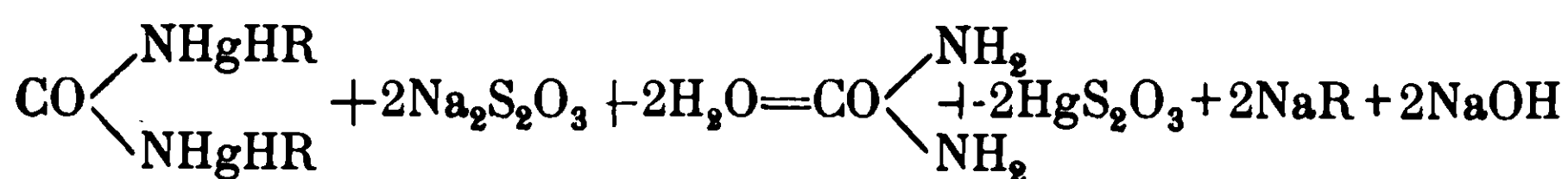
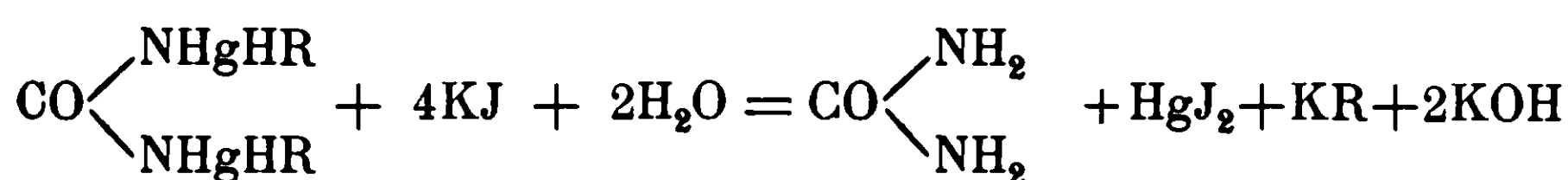
sponda a semplici sali di mercuriourea; io sono riescito, come si vedrà in appresso, a preparare quasi tutti quelli che ho tentato di produrre. D' altra parte i composti mercurioureici rispondono esattamente alle reazioni generali dei composti mercurioammonici ([1]), reazioni che si ottengono trattando questi composti coll'joduro di potassio, coll'iposolfito di sodio, o col bromuro d'ammonio.

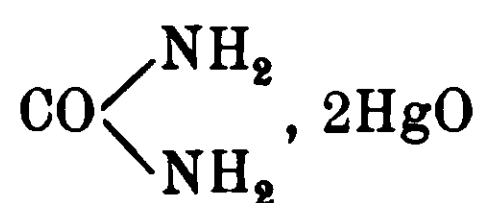
Le reazioni seguono secondo le equazioni generali seguenti (nelle quali R rappresenta un radicale negativo di un acido monobasico qualsiasi):

$$CO\Big<\begin{matrix}NHgHR\\NHgHR\end{matrix} + 4KJ + 2H_2O = CO\Big<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HgJ_2 + KR + 2KOH$$

$$CO\Big<\begin{matrix}NHgHR\\NHgHR\end{matrix} + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O = CO\Big<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2HgS_2O_3 + 2NaR + 2NaOH$$

$$CO\Big<\begin{matrix}NHgHR\\NHgHR\end{matrix} + 4NH_4Br + 2H_2O = CO\Big<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2HgBr_2 + 2NH_4R + 2NH_4OH.$$

Idrato di morcuriourea $CO\Big<\begin{matrix}NHgHOH\\NHgHOH\end{matrix}$

Il composto ottenuto da Liebig ([2]) precipitando il nitrato mercurico con una soluzione alcalina di urea, rappresentato da quell'autore colla formola

$$CO\Big<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}, 2HgO$$

è precisamente idrato di mercuriourea.

Questo idrato ottenni anche facendo raagire l' ossido giallo di mercurio di recente preparato con una soluzione acquosa bollente

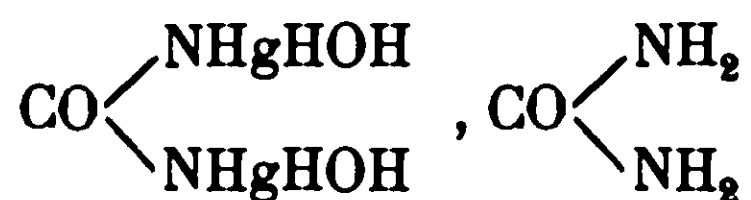
([1]) Balestra, Gazz. chim. XXII, 294.

([2]) Liebig Annalen 85, 289.

di urea. In queste condizioni seeondo Dossaignes [1] si forma il composto

$$CH_4N_2O\ ,\ HgO$$

il quale ora rappresenterebbe evidentemente una combinazione dell'urea coll'idrato di mercuriourea nel rapporto

$$CO\langle{}^{NHgHOH}_{NHgHOH}\ ,\ CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

È verosimile che si ottenga una sostanza di questa fatta operando con una soluzione molto concentrata di urea e scarseggiando coli' ossido di mercurio, È probabile che Dessaignes si sia messo in queste condizioni. Io non mi son dato la pena di fare esperimenti in proposito.

L'idrato di mercuriourea possiede reazione alcalina, nettamente indicata dalla carta di tornasole.

Ho analizzato il prodotto da me ottenuto tra l' urea e l' ossido giallo di mercurio e ne ho avuto i risultati seguenti :

I. gr. 0,4132 di sostanza sciolti in acido cloridrico diluito e decomposti coll'idrogeno solforato fornirono gr. 0,3879 di HgS, equivalenti a 80,93 % di Hg.

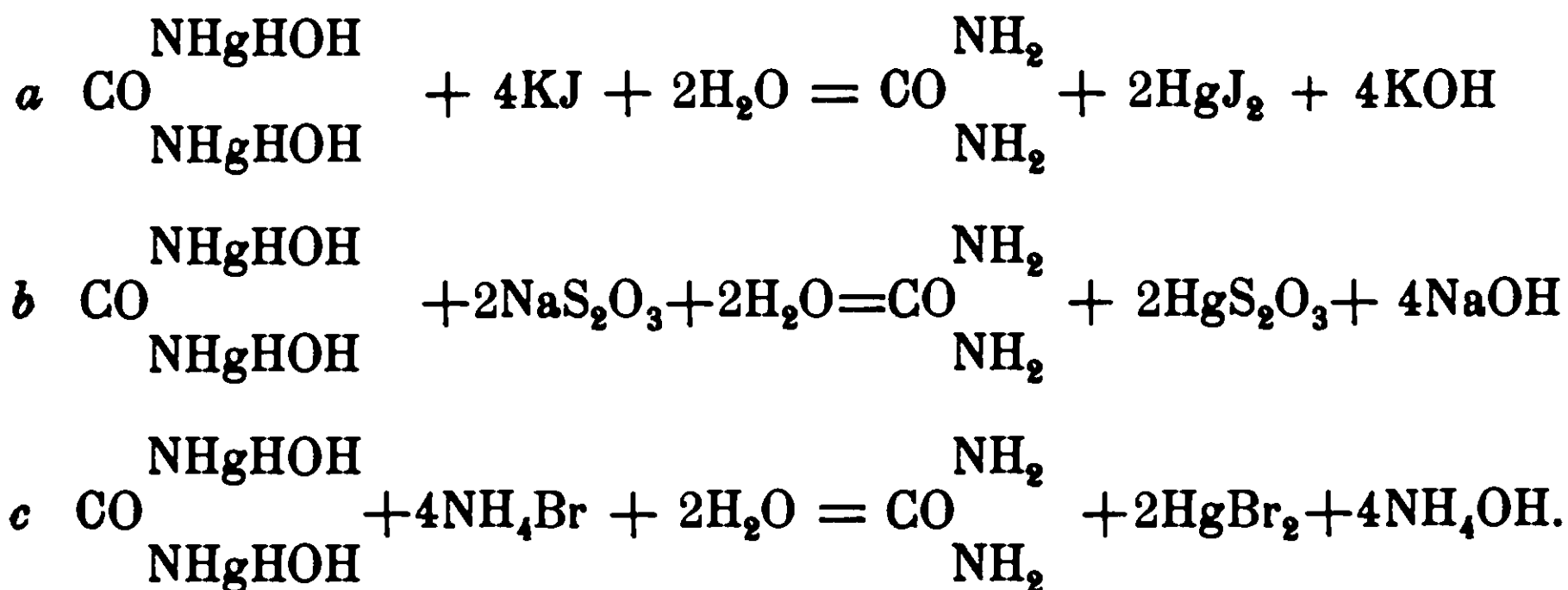
II. gr. 0,6009 di sostanza trattati nello stesso modo fornirono gr. 0,5642 di HgS, equivalenti a 80,94 % di Hg.

Per cento parti si calcola il Hg 81,30.

Coi reattivi analizzatori dei composti mercurioammonici l'idrato di mercuriourea si comporta come segue :

$$a\quad CO{}^{NHgHOH}_{NHgHOH} + 4KJ + 2H_2O = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + 2HgJ_2 + 4KOH$$

$$b\quad CO{}^{NHgHOH}_{NHgHOH} + 2NaS_2O_3 + 2H_2O = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + 2HgS_2O_3 + 4NaOH$$

$$c\quad CO{}^{NHgHOH}_{NHgHOH} + 4NH_4Br + 2H_2O = CO{}^{NH_2}_{NH_2} + 2HgBr_2 + 4NH_4OH.$$

[1] Dessaignes, Ann. 82, 232.

Sperimentando coll'joduro di potassio ottenni i risultati seguenti:

III. gr. 0,2051 di sostanza trattati con una soluzione neutra di joduro di potassio vi si sciolsero fornendo un liquido alcalino che fu neutralizzato mediante l'aggiunta di cc. 16,78 di acido solforico N/10, corrispondenti a gr. 0,098968 di KOH, cioè 45,82 $^0/_0$ (indicatore il tornasole).

IV. gr. 0,2983 di sostanza trattati nell' istessa maniera consumarono cc. 24,25 di acido solforico N/10, corrispondenti a gr. 0,1358 di KOH, cioè 45,52 $^0/_0$.

Secondo l'equazione *a* la quantità di KOH che si produce è 45,53 per cento di sostanza.

Esperimentando coll'iposolfito di sodio ebbi i numeri seguenti:

V. gr. 0,2417 di sostanza stemperati nell' acqua ed addizionati di uno sciolto di iposolfito di sodio al 25 $^0/_0$ fornirono un liquido limpido alcalino il quale richiese per essere neutralizzato cc. 19,65 di acido solforico N/10, corrispondenti a gr. 0,0786 di NaOH.

VI. gr. 0,2426 di sostanza nelle istesse condizioni richiesero cc. 19,65 di acido solforico N/10, corrispondenti a gr. 0,0786 di NaOH.

Per l'equazione *b* si calcola che per cento di sostanza si produca 32,52 di NaOH; nell'esperimento V il trovato fu 32,52, nell'esperimento VI si ebbe 32,40 $^0/_0$.

Col bromuro di ammonio ebbi le cifre seguenti:

VII. gr. 0,1644 di sostanza trattati con soluzione di bromuro di ammonio vi si sciolsero fornendo un liquido alcalino, il quale cousumò per essere neutralizzato cc. 13,60 di H_2SO_3 N/10, corrispondenti a gr. 0,02312 di NH_3.

VHI. gr. 0,3377 di sostanza sottopoeti ad eguale trattamento consumarono cc. 27,7 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,04709 di NH_3.

Seoondo l' equazione *c* l' ammoniaca prodotta da cento parti di sostanza per opera del bromuro d' ammonio è 13,82. Neil' esperimento VII si trovò 14,04, e nell'esperimento VIII si trovò 13,94.

Questo sale fu preparato trattando con sublimato corrosivo una

soluzione di urea aloalizzata mediante bicarbonato di sodio. Si operò nel modo seguente. Ad una soluzione acquosa contenente una grammimolecola di urea e due grammimolecole di bicarbonato di sodio si aggiunse goccia a goccia uno sciolto di cloruro mercurico al 4 % contenente due grammimolecole di questo sale. Si separò una sostanza bianca fioccosa, la quale stando a sè si trasformò in microscopici mammelloni. Si raccolse il prodotto sopra filtro, si lavò con acqua e si seccò prima fra carta poi sopra acido solforico. Questo composto è insolubile nell'acqua e si conserva inalterato all'aria ed alla luce.

IX. gr. 0,5030 di sostanza stemperati nell'acqua e decomposti mediante acido solfidrico fornirono gr. 0,4389 di HgS. Nel liquido filtrato da questo precipitato si fece passare una corrente di idrogeno fino ad averne scacciato tutto il gaz solfidrico, e si procedette poi alla determinazione del cloro seguendo il metodo di Volhard; se ne riscontrarono gr. 0,06745.

X. gr. 0,7908 di sostanza fornirono gr. 0,7007 di HgS.

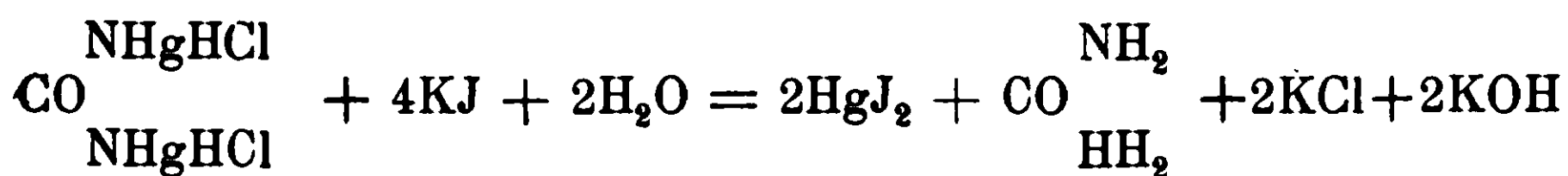
XI. gs. 0,6869 di sostanza fornirono gr. 0,6078 di HgS.

	calcolato	trovato		
		IX.	X.	XI.
Hg %	75,61	75,22	76,38	76,28
Cl %	13,42	13,41	—	—

XII. gr. 0,0798 di sostanza sciolti nell'acqua mediante joduro di potassio, fornirono un liquido alcalino che fu neutralizzato da cc. 3,00 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,0168 di KOH, cioè 21,05 %.

XIII. gr. 0,4107 di sostanza nelle istesse condizioni richiesero cc. 15,3 di H_2SO_4 N/10 corrispondenti, a gr. 0,08568 di KOH, cioè 20,86 %.

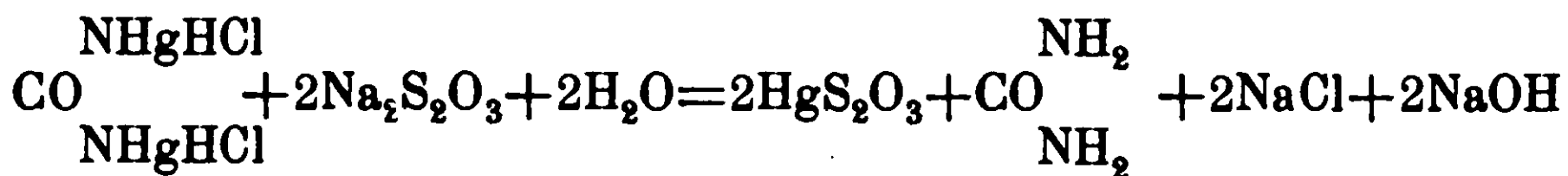
Per l'equazione

$$CO\begin{matrix}NHgHCl\\ \\NHgHCl\end{matrix} + 4KJ + 2H_2O = 2HgJ_2 + CO\begin{matrix}NH_2\\ \\HH_2\end{matrix} + 2KCl + 2KOH$$

si calcola di ottenere 21,17 di KOH per cento parti di sostanza.

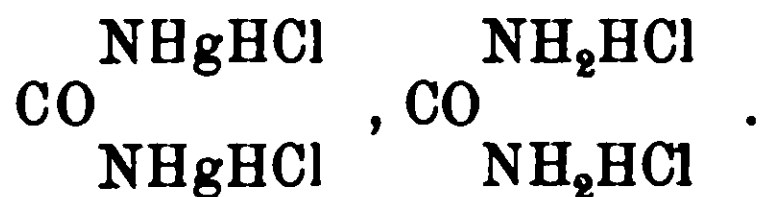
XIV. gr. 0,2504 di sostanza trattati con una soluzione di iposolfito di sodio vi si sciolsero; il liquido alcalino prodottosi fu neutralizzato da cc. 9,5 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,038 di NaOH, cioè per cento 15,18.

XV. gr. 0,25 di sostanza nelle istesse condizioni consumarono cc. 9,4 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,0376 di NaOH, cioè 15,04 %.

Secondo l'equazione

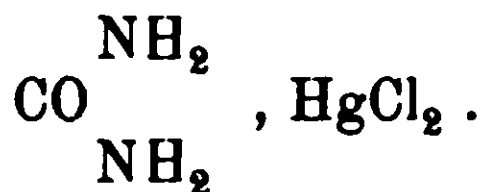
$$CO\begin{matrix}NHgHCl\\NHgHCl\end{matrix}+2Na_2S_2O_3+2H_2O=2HgS_2O_3+CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}+2NaCl+2NaOH$$

la quantità di NaOH che si produce da cento parti di sostanza è 15,12.

Cloruro di mercuriourea con cloridrato d'urea

$$CO\begin{matrix}NHgHCl\\NHgHCl\end{matrix}, CO\begin{matrix}NH_2HCl\\NH_2HCl\end{matrix}.$$

Scaldando all' ebollizione una soluzione concentrata di urea ed aggiungendovi sublimato corrosivo, operando in modo che l' urea sia in grande eccesso rispetto al sublimato, si ottiene un liquido limpido, che per raffreddamento depone lunghi aghi prismatici scoloriti, solubili nell'alcool, dal quale si separano in forma di lamine splendenti.

Ottenni questo doppio sale anche aggiungendo ossido giallo di mercurio fino a rifiuto in una soluzione acquosa contenente due molecole di urea e quattro molecole di acido cloridrico.

Questo composto corrisponde al prodotto descritto da Werther [1] e rappresentato da questo autore colla formola

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}, HgCl_2.$$

Vi ha di differenza soltanto il fatto che il mio prodotto non si scompone per opera dell' acqua bollente come accade, per quello di Werther.

(1) J. pr. **85**, 5.

Il prodotto seccato sopra l'acido solforico diede all'analisi i numeri seguenti:

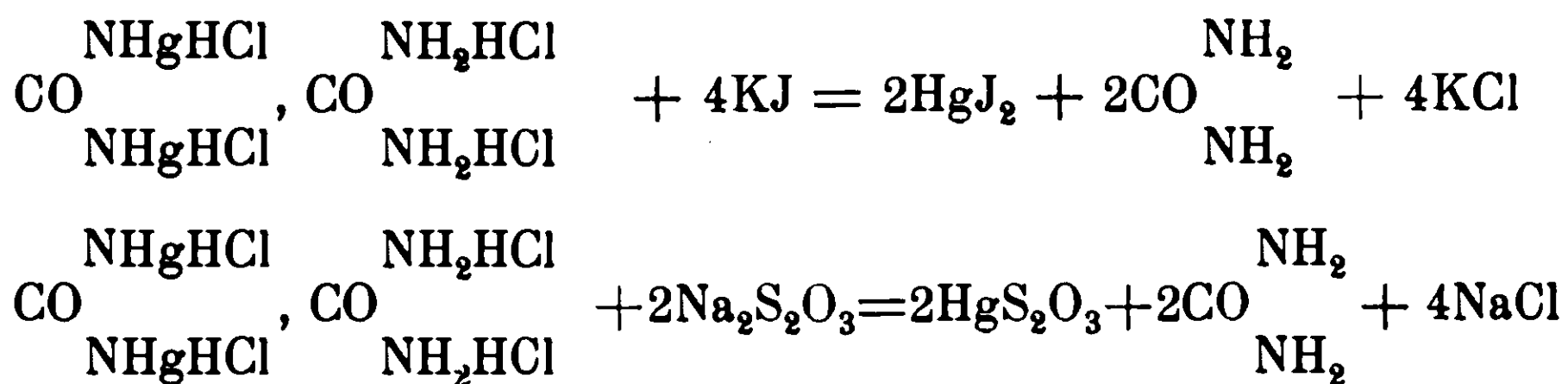
XVI. gr. 1,5282 di sostanza stemperati nell'acqua e scomposti mediante l'idrogeno solforato, fornirono gr. 1,0771 di solfuro di mercurio. Il liquido separato da questo solfuro depurato dal gaz solfidrico mediante una corrente di gaz idrogeno dimostrò, col metodo di Volhard, di contenere gr. 0,33015 di cloro.

XVII. gr. 1,0904 di sostanza fornirono gr. 0,7691 di solfuro mercurico.

	calcolato	trovato	
		XVI.	XVII.
Hg %	60,42	60,76	60,80
Cl %	21,45	21,60	—

Questo doppio sale trattato con iposolfito di sodio e con joduro di potassio non produce nè idrato sodico, nè idrato potassico. La ragione si rileva dalle equazioni seguenti:

$$CO\begin{matrix}NHgHCl\\ \\NHgHCl\end{matrix}, CO\begin{matrix}NH_2HCl\\ \\NH_2HCl\end{matrix} + 4KJ = 2HgJ_2 + 2CO\begin{matrix}NH_2\\ \\NH_2\end{matrix} + 4KCl$$

$$CO\begin{matrix}NHgHCl\\ \\NHgHCl\end{matrix}, CO\begin{matrix}NH_2HCl\\ \\NH_2HCl\end{matrix} + 2Na_2S_2O_3 = 2HgS_2O_3 + 2CO\begin{matrix}NH_2\\ \\NH_2\end{matrix} + 4NaCl$$

Sospeso nell' acqua e trattato con una soluzione di bicarbonato di sodio, dà effervescenza e si trasforma in una polvere bianca amorfa che fu riconosciuta per cloruro di mercuriourea. Questa reazione conferma la costituzione di questo composto. Il bicarbonato infatti reagisce col sale di urea ma non intacca il cloruro di mercuriourea.

Nitrato di mercuriourea $CO\begin{matrix}NHgHNO_3\\NHgHNO_3\end{matrix}$.

Fu preparato aggiungendo una soluzione di una molecola di urea nell'alcool metilico in altra soluzione pure metilica, lievemente ina-

cidità di acido nitrico, contenente due molecole di nitrato mercurico. Si separa il nitrato sotto forma di massa gelatinosa, bianca, che raccolta su filtro aspiratore fu lavata con alcool metilico e seccata su acido solforico.

Questo sale è insolubile nei veicoli ordinari; dall' acqua viene facilmente decomposto. Esposto all' azione del calore resiste senza fondere fin oltre i 200°.

All'analisi diede i risultati seguenti :

XVIII. gr. 0,6476 di sostanza stemperati nell'acqua e decomposti con idrogeno solforato fornirono gr. 0,5145 di HgS. Nel liquido separato da questo solfuro si fece passare una corrente di idrogeno fino ad averne scacciato tutto l'acido solfidrico, e si determinò poi l'acido nitrico ivi contenuto allo stato libero, o sotto forma di nitrato d'urea aggiungendovi fenolftaleina e soda caustica N/10 fino a colorazione rossa persistente. Si impiegarono cc. 22 di soluzione alcalina corrispondenti a gr. 0,1188 di N_2O_5.

XIX. gr. 0,3516 di sostanza diedero gr. 0,2795 di HgS.

XX. gr. 0,3662 di sostanza diedero gr. 0,2905 di HgS.

	calcolato	trovato		
		XVIII.	XIX.	XX.
Hg %	68,73	68,49	68,53	68,39
N_2O_5 %	18,56	18,34	—	—

Nitrato basico di mercuriourea $CO\langle{}^{NHgHOH}_{NHgHNO_3}\ H_2O$.

Aggiungendo ad una soluzione acquosa di urea scaldata al bagno maria una soluzione pure acquosa diluitissima di nitrato mercurico contenente il meno possibile di acido nitrico libero, si produce un precipitato fioccoso bianco il quale stando in seno al liquido cristallizza in forma di corti prismi esagonali.

È insolubile nei solventi ordinari, possiede leggerissima reazione alcalina. Seccato sopra l' acido solforico si mantiene inalterato; a 100° si decompone.

All'analisi si ebbe ;

XXI. gr. 0,1825 di sostanza sospesi nell'acqua e decomposti con

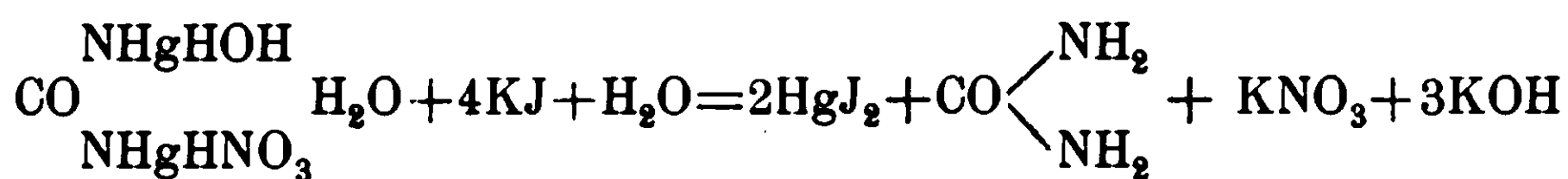
idrogeno solforato fornirono gr. 0,1522 di HgS. Nel liquido separato da questo precipitato, seguendo il metodo indicato nell'esperimento XVIII, si riscontrarono gr. 0,01701 di N_2O_5.

XXII. gr. 0,8228 di sostanza diedero gr. 0,6868 di HgS.

XXIII. gr. 0,4891 di sostanza diedero gr. 0,4098 di HgS.

	calcolato	trovato		
		XXI.	XXII.	XXIII.
Hg %	72,07	71,90	71,96	72,23
N_2O_5 %	9,73	9,32	—	—

Questo sale reagisce col joduro di potassio secondo l'equazione:

$$CO\begin{matrix}NHgHOH\\ \\ NHgHNO_3\end{matrix}H_2O+4KJ+H_2O=2HgJ_2+CO\begin{matrix}NH_2\\ \\ NH_2\end{matrix}+KNO_3+3KOH$$

XXIV. gr. 0,5379 di sostanza stemperati in uno sciolto di joduro di potassio puro fornirono un liquido fortemente alcalino il quale richiese pe essere neutralizzato cc. 28.90 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,16184 di KOH.

XXV. gr. 0,4996 di sostanza nelle stesse condizioni consumarono cc. 23,1 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,12936 di KOH.

Secondo l' equazione suesposta da 100 parti di sostanza se ne producono 30,27 di KOH. Nell'esperimento XXIV se ne trovò 30,09 e nell'esperimento XXV se ne trovò 30,11.

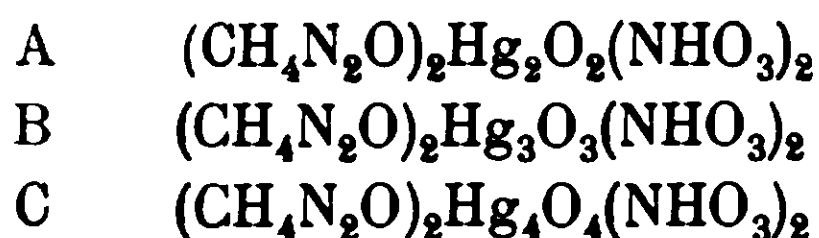
. . . .

Il processo di Liebig per determinare volumetricamente l' urea è fondato sulla formazione di combinazioni dell'urea con acido nitrico ed ossido di mercurio, combinazioni che si originano facendo reagire l'urea col nitrato di questo metallo.

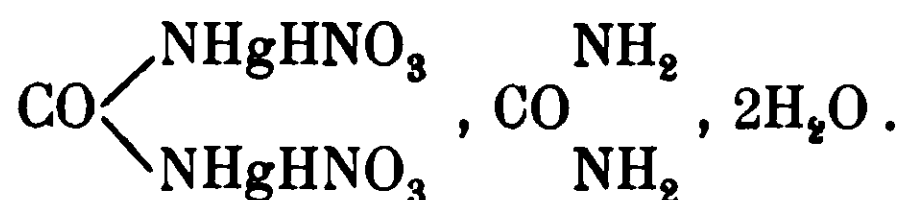
La composizione di queste combinazioni varia a seconda delle condizioni in cui esse sono prodotte. Le principali sono degli autori rappresentate dalle formole

A $(CH_4N_2O)_2Hg_2O_2(NHO_3)_2$

B $(CH_4N_2O)_2Hg_3O_3(NHO_3)_2$

C $(CH_4N_2O)_2Hg_4O_4(NHO_3)_2$

La più importante di tutte è l'ultima, la quale altro non è che nitrato basico di mercuriourea, ed è quella che precisamente si genera allorquando si determina l'urea nelle condizioni volute dal Liebig [1].

Il composto A si può riguardare come una combinazione del nitrato di mercuriourea con urea nel rapporto

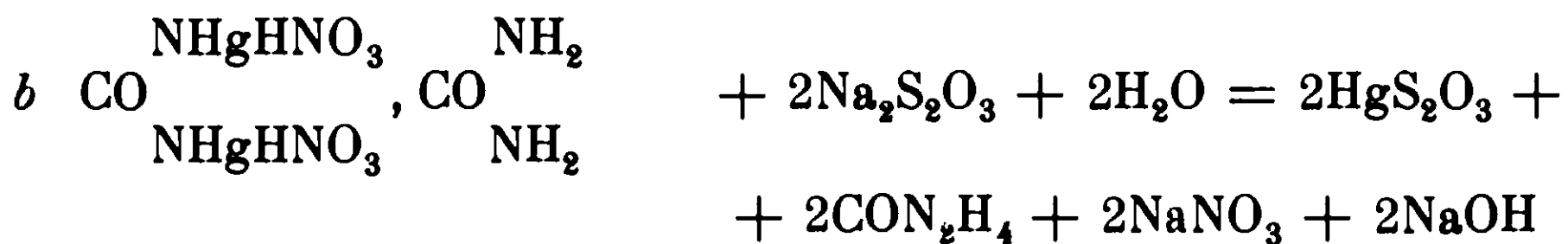
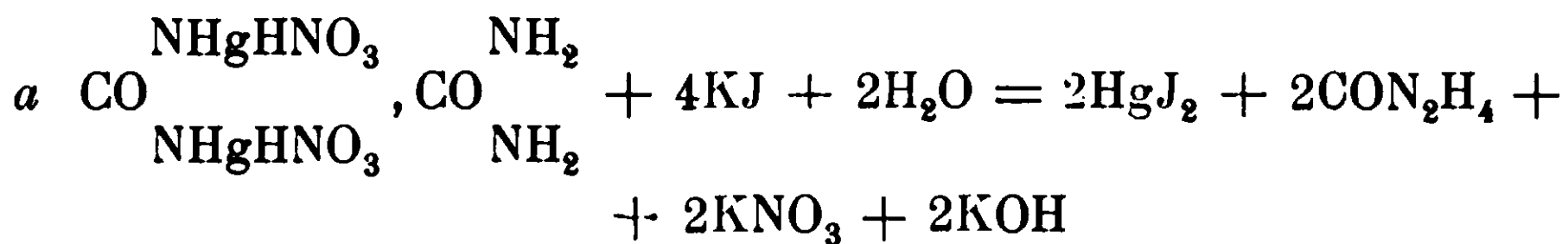
$$CO\begin{matrix}\diagup NHgHNO_3\\ \diagdown NHgHNO_3\end{matrix},\ CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix},\ 2H_2O\,.$$

Io ho preparato il prodotto seguendo le indicazioni degli autori, ma il composto che io ho ottenuto differisce da questo per contenere in meno le due molecole d'acqua. Ecco infatti i risultati analitici:

XXVI. gr. 0,5156 di sostanza stemperati nell'acqua e decomposti con acido solfidrico fornirono gr. 0,3733 di HgS.

	calcolato pèr $CO\begin{matrix}\diagup NHgHNO_3\\ \diagdown NHgHNO_3\end{matrix},\ CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$	trovato
Hg %	62,31	62,41

Coll'joduro di potassio e coll'iposolfito di sodio reagisce secondo le equazioni seguenti:

$$a\quad CO\begin{matrix}NHgHNO_3\\ NHgHNO_3\end{matrix},CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + 4KJ + 2H_2O = 2HgJ_2 + 2CON_2H_4 + + 2KNO_3 + 2KOH$$

$$b\quad CO\begin{matrix}NHgHNO_3\\ NHgHNO_3\end{matrix},CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O = 2HgS_2O_3 + + 2CON_2H_4 + 2NaNO_3 + 2NaOH$$

XXVII. gr. 0,2244 di sostanza trattati con uno sciolto di joduro di potassio fornirono un liquido limpido alcalino, il quale per essere neutralizzato richiese cc. 7,05 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,03948 di KOH, cioè 17,59 %.

(1) Schottan, "Lehrbuch der analyse des harns", 1888, 21.

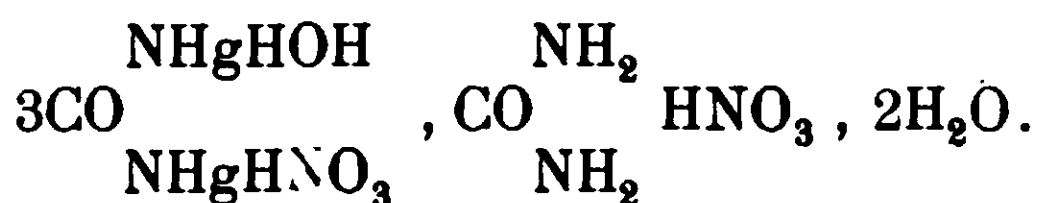
XXVIII. gr. 0,3574 di sostanza si sciolsero in una soluzione di iposolfito di sodio, ed il liquido alcalino risultante richiese cc. 10,8 di H_2SO_4 N/10 per essere neutralizzato, corrispondenti a gr. 0,0432 di NaOH, cioè 12,09 %.

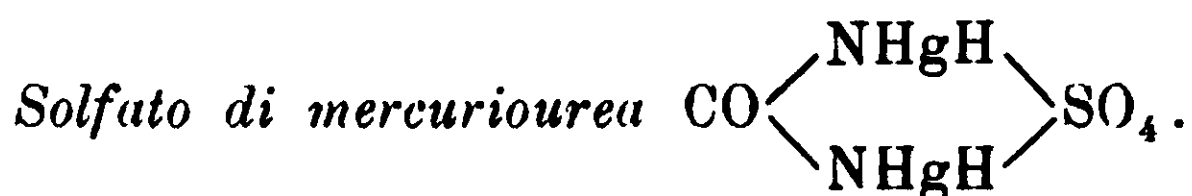
Rispettivamente per le equazioni *a* e *b* si calcola

KOH % 17,45 NaOH % 12,46

Questo composto scaldato con acqua alla temperatura del bagno maria si converte in nitrato basico.

Non mi fu dato di ottenere il composto B il quale corrisponderebbe al prodotto

$$3CO\begin{matrix}NHgHOH\\ \\NHgHNO_3\end{matrix}, CO\begin{matrix}NH_2\\ \\NH_2\end{matrix} HNO_3, 2H_2O.$$

È molto verosimile che una sostanza di questo genere non possa esistere perchè il nitrato basico di mercuriourea per effetto appunto delle sue proprietà alcaline decomporrebbe il nitrato d'urea.

Solfato di mercuriourea $CO\begin{matrix}\diagup NHgH \diagdown\\ \\ \diagdown NHgH \diagup\end{matrix}SO_4.$

L'ottenni trattando una soluzione d' urea con solfato mercurico ed operando nel modo seguente. Versai una soluzione acquosa di urea in una soluzione parimente acquosa di solfato mercurico contenente la minima quantità possibile di acido solforico, sino a che non si formò più precipitato. Si separò una sostanza bianca, a tutta prima fioccosa, ma che ben presto si trasformò in mammelloncini pesanti, i quali vennero raccolti sopra filtro, lavati con acqua, seccati fra carta e poi a 100°.

È appena solubile nell' acqua, un po' più in quella contenente urea; è insolubile nell'alcool, etere, benzolo.

All'analisi diede i seguenti risultati:

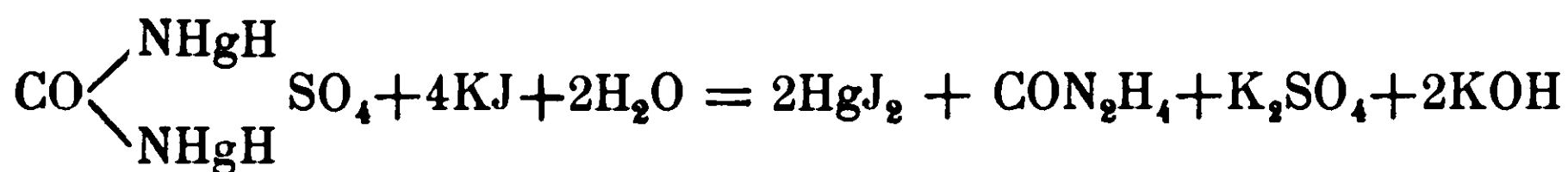
XXIX. gr. 0,7570 di sostanza stemperati nell'acqua e trattati con idrogeno solforato diedero gr. 0,6348 di HgS. Nel liquido filtrato, dopo averne scacciato l' acido solfidrico mediante una corrente di idrogeno, si determinò l'acido solforico, ag-

giungendovi cloruro di bario. Si ottennero gr. 0,3252 di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,11165 di SO_3.

XXX. gr. 0,2688 di sostanza trattati nello stesso modo fornirono gr. 0,2257 di HgS, e gr. 0,1168 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,0401 di SO_3.

	calcolato	trovato	
		XXIX.	XXX.
Hg %	72,20	72,29	72,32
SO_3 %	14,44	14,75	14,92

Coll'joduro di potassio reagisce nel modo consueto :

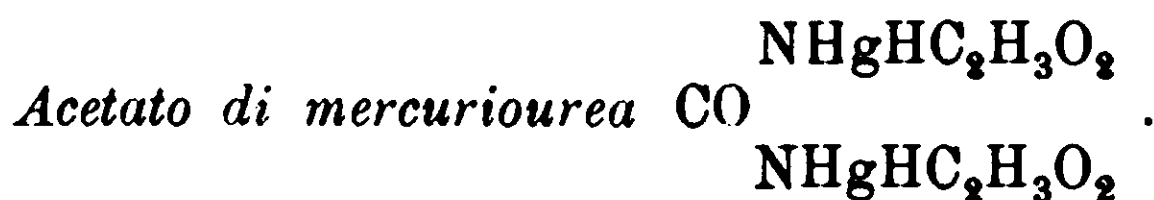
$$CO\begin{matrix}\diagup NHgH \\ \diagdown NHgH\end{matrix} SO_4 + 4KJ + 2H_2O = 2HgJ_2 + CON_2H_4 + K_2SO_4 + 2KOH$$

Secondo questa equazione si calcola che per cento parti di sostanza si debbano ottenere 20,22 di KOH; si trovò

	XXXI.	XXXII.
KOH %	20,48	20,50

come risulta dai numeri delle esperienze seguenti :

XXXI. gr. 0,3814 di sostanza trattati con una soluzione neutra di joduro di potassio, vi si sciolsero, fornendo un liquido alcalino, il quale richiese per essere neutralizzato cc. 13,95 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,07812 di KOH.

XXXII. gr. 0,3346 di sostanza sottoposti ad egual trattamento richiesero cc. 12,25 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,0686 di KOH.

Acetato di mercuriourea $CO\begin{matrix} NHgHC_2H_3O_2 \\ NHgHC_2H_3O_2\end{matrix}$.

Lo preparai facendo reagire l'acetato di mercurio sopra l'urea. Ad una soluzione metilica di una grammimolecola di urea aggiunsi due grammimolecole di acetato mercurico secco e finamente

polverizzato. Ottenni una massa densa, bianca, formata da sottili aghi microscopici, prismatici, insolubilo nei solventi ordinari.

All'analisi diede i seguenti risultati:

XXXIII. gr. 0,5415 di sostanza stemperati nell'acqua e scomposti coll'idrogeno solforato fornirono gr. 0,4386 di HgS. Il liquido separato da questo solfuro, depurato dall'acido solfidrico mediante una corrente di idrogeno, dimostrò contenere gr. 0,1143 di acido acetico.

XXXIV. gr. 0,4311 di sostanza diedero gr. 0,3486 di HgS.

	calcolato	trovato	
		XXXIII.	XXXIV.
Hg %	69,44	69,83	69,71
$C_2H_4O_2$ %	20,83	21,11	—

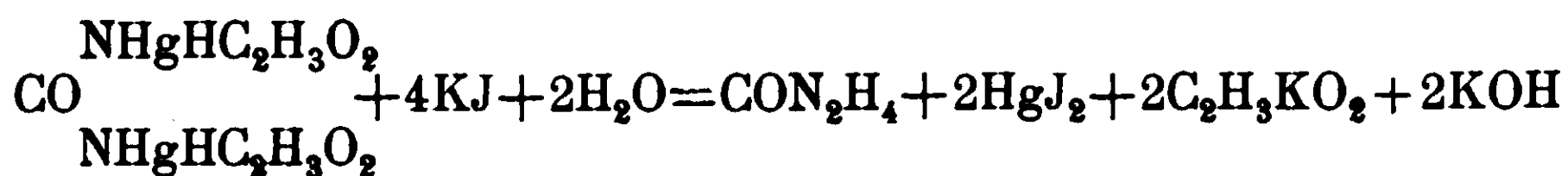
XXXV. gr. 0,1694 di sostanza sciolti con joduro di potassio fornirono un liquido limpido alcalino, che consumò per essere neutralizzato cc. 5,95 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,0333 di KOH, cioè 19,67 %.

XXXVI. gr. 0,2548 di sostanza trattati nello stesso modo richiesero cc. 8,9 di H_2SO_4 N/10, corrispondenti a gr. 0,04984 di KOH, cioè 19,56 %.

Secondo l'equazione

$$CO\begin{matrix}NHgHC_2H_3O_2\\NHgHC_2H_3O_2\end{matrix}+4KJ+2H_2O=CON_2H_4+2HgJ_2+2C_2H_3KO_2+2KOH$$

si calcola: KOll % 19,44.

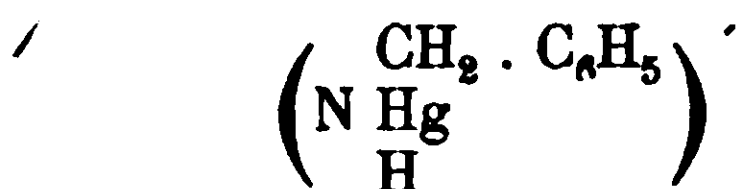
Parma, Istituto di Chimica farmaceutica, Luglio 1896.

Composti organo-mercurici derivati dalla benzilanilina;

nota di L. PRUSSIA.

(Giunta il 20 ottobre 1896).

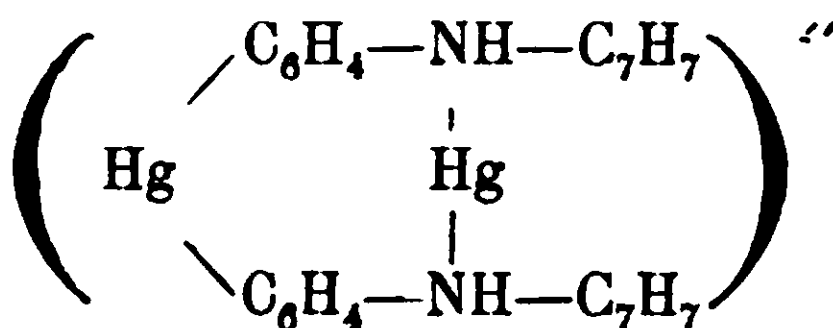
Dai lavori fatti in questo laboratorio sui composti organo-mercurici derivati dalle aniline (¹) è risultato che nei composti stessi il mercurio si trova situato nel nucleo benzenico ad occuparvi la posizione *para*, e nello stesso tempo si trova congiunto all' azoto per funzionare come il mercurio dei composti mercurioammonici.

In un recente lavoro L. Pesci (²) ha dimostrato che la benzilamina reagendo coi sali di mercurio, produce composti contenenti il solo mercurioammoniacale e precisamente i sali dell'ammonio complesso

$$\left(N \begin{matrix} CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ Hg \\ H \end{matrix}\right)'$$

il mercuriobenzilammonio.

Facendo seguito a queste ricerche, ho studiato i prodotti che si possono ottenere dalla benzilanilina, ed ho rilevato che quest' alcaloide genera, come era prevedibile, composti, i quali si riferiscono ad un ammonio complesso contenente mercurio aromatico e mercurio ammoniacale. Il mercurio aromatico però, senza dubbio, è situato nei nuclei direttamente congiunti all'azoto, perchè esso non può prender posto nei nuclei dei benzili, come risulta dalle citate esperienze di L. Pesci. La porzione occupata da questo morcurio aromatico non potè essere dimostrata : credo però di essere autorizzato ad ammettere che esso occupi il posto *para*, avuto riguardo al fatto che in tutti i prodotti ottenuti colle aniline il mercurio aromatico andò sempre ad occupare quella posizione.

L'ammonio complesso derivato dalla benzilanilina, è rappresentato dalla formola :

$$\left(Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4-NH-C_7H_7 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad Hg \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown C_6H_4-NH-C_7H_7 \end{matrix} \right)''$$

e funziona come un atomo metallico bivalente.

(¹) Gazz. chim. XXIII, 521. 529, 534, 544; XXIV, 449.
(²) Gazz. chim. XXVI, p. II.

Propongo di denominarlo *paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio.*

Idrato di paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio.

Fu preparato dall'acetato corrispondente mediante l'azione della potassa caustica.

L'acetato finamente polverizzato e stemperato nell'acqua fu trattato con un eccesso di soluzione di potassa caustica pura, lasciando la massa in digestione per alcune ore. Si filtrò, e si raccolse una polvere cristallina composta di piccoli prismi scoloriti, che fu lavata con acqua ed asciugata fra carta.

Questo prodotto ha reazione leggermente alcalina, sensibile alla carta di tornasole; non altera la fenolftaleina. Si scioglie alquanto nell' acqua bollente decomponendosi. Il benzolo e l'alcool metilico od etilico lo alterano, tanto a caldo che a freddo. Esposto all'azione del calore rammollisce ad 82°,5 e fonde con scomposizione a 215°,5.

Questo idrato contiene tre molecole di acqua di cristallizzazione, che perde completamente stando sopra l'acido solforico.

Gr. 1,8016 di sostanza abbandonati in essiccatore ad acido solforico fino a peso costante, diminuirono di gr. 0,1228.

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4NHC_7H_7OH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; Hg \\ \quad\;\; | \\ \diagdown C_6H_4NHC_7H_7OH \end{matrix} \cdot 3H_2O$$

	calcolato per	trovato
H_2O %	6,34	6,82

La sostanza così disseccata fu analizzata.

Gr. 0,3173 di prodotto diedero gr. 0,1863 di HgS.

	calcolato	trovato
Hg %	50,13	50,61

Acetato di paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio.

Ad una soluzione di 30 gr. di acetato mercurico puro in circa 200 cc. di alcool di 50 , scaldata a circa 50° si aggiunsero gr. 18 di benzilanilina sciolti nella minor possibile quantità di alcool.

La massa dapprima limpida si rapprese ad un dato momento in

una poltiglia composta di sottili aghi scoloriti. Il prodotto raccolto su filtro aspiratore fu asciugato fra carta e purificato mediante ripetute cristallizzazioni dal benzolo bollente, dal quale per raffreddamento si separò in forma di prismetti riuniti a ciuffi.

È insolubile nell'acqua, poco solubile nell' alcool freddo, meglio in quello bollente; è facilmente sciolto dal cloroformio. Esposto all'azione del calore fonde a 143°,5–144°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,4086 di sostanza diedero gr. 0,2148 di HgS.
II. gr. 0,3526 di sostanza diedero gr. 0,1856 di HgS.
III. gr. 0,2603 di sostanza diedero gr. 0,3920 di CO_2 e gr. 0,0922 di H_2O.

	calcolato per $Hg\begin{matrix}\diagup C_6H_4NHC_7H_7C_2H_3O_2 \\ \mid \\ Hg \\ \mid \\ \diagdown C_6H_4NHC_7H_7C_2H_3O_2\end{matrix}$	trovato I.	II.	III.
Hg %	45,35	45,32	45,37	—
C „	40,82	—	—	41,07
H „	3,40	—	—	3,94

Cloruro di paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio.

Questo sale fu preparato facendo reagire una soluzione alcoolica di una grammimolecola di cloruro di calcio sopra una soluzione pure alcoolica di una grammimolecola dell'acetato sopra descritto, operando alla temperatura di 50–60°.

È una polvere bianca cristallina, solubile discretamente nel benzolo bollente, solubile pure a caldo nell'alcool metilico ed etilico. Da questi solventi si separa per raffreddamento ben cristallizzato in laminette brillanti. È insolubile nell' acqua. Fonde a 173–174°.

All'analisi si ebbe:

I. gr. 0,3862 di sostanza diedero gr. 0,2184 di HgS.
II. gr. 0,3894 di sostanza diedero gr. 0,2190 di HgS.

	calcolato per $Hg\begin{matrix}\diagup C_6H_4NHC_7H_7Cl \\ \mid \\ Hg \\ \mid \\ \diagdown C_6H_4NHC_7H_7Cl\end{matrix}$	trovato I.	II.
Hg %	47,90	48,75	48,48

Nitrato di paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio.

Fu ottenuto stemperando l'idrato corrispondente nell' acqua aggiungendo un leggero eccesso di acido nitrico al 20 % e lasciando la massa a sè per qualche ora.

È una polvere bianca cristallina, che viene decomposta dall'acqua bollente; è insolubile nell'alcool metilico e nel benzolo, pochissimo solubile nell' alcool etilico bollente. Fonde a 150° con decomposizione, trasformandosi in un liquido di color bruno verdastro.

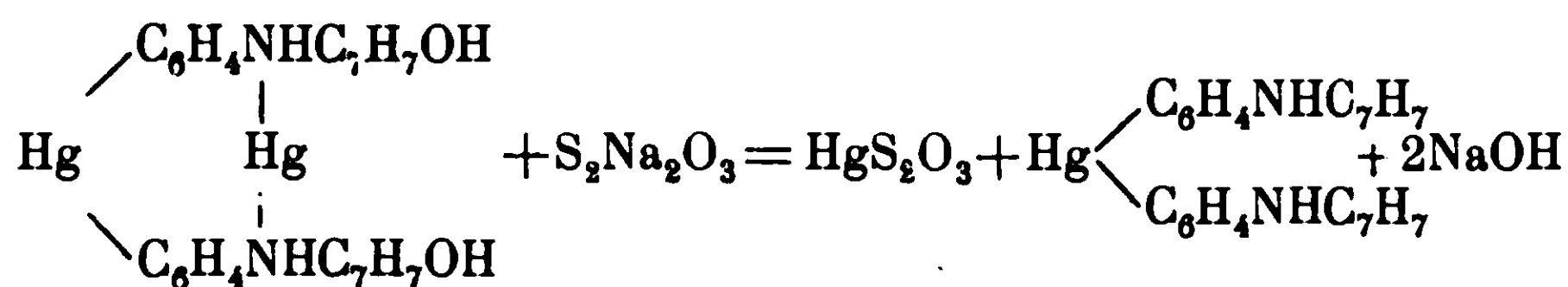
I. gr. 0,3561 di sostanza diedero gr. 0,1852 di HgS.

II. gr. 0,3502 di sostanza diedero gr. 0,1809 di HgS.

	calcolato per $Hg\langle(C_6H_4NHC_7H_7NO_3)-Hg-(C_6H_4NHC_7H_7NO_3)$	trovato I.	trovato II.
Hg %	45,04	44,83	44,53

Paramercuriobenzilanilina $Hg \langle {C_6H_4NHC_7H_7 \atop C_6H_4NHC_7H_7}$.

L'ottenni togliendo all'idrato di paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio il mercurio ammoniacale per mezzo dell' iposolfito di sodio [1]. Tra l'idrato e l' iposolfito di sodio si produce infatti la paramercuriobenzilanilina, e contemporaneamente si genera dell'idrossido di sodio, come risulta dalla seguente equazione:

$$Hg \langle {C_6H_4NHC_7H_7OH \atop C_6H_4NHC_7H_7OH} \rangle Hg + S_2Na_2O_3 = HgS_2O_3 + Hg \langle {C_6H_4NHC_7H_7 \atop C_6H_4NHC_7H_7} + 2NaOH$$

Operai nel modo seguente: Stemperato l' idrato nell' acqua, lo versai in una soluzione di iposolfito al 25 % e lasciai la massa a sè per alquanto tempo. Raccolsi su filtro il prodotto, lo lavai eoa acqua e lo asciugai fra carta. Il composto così ottenuto fu fatto cristallizzare dal benzolo bollente, dal quale per raffreddamento si

[1] Piccinini, Gazz. chim. XXIV, vol. II.

separò in forma di minutissimi aghi scoloriti. È insolubile nell'acqua, nell'alcool metilico ed etilico. Fonde con parziale scomposizione a 171^0,5.

I. gr. 0,3123 di sostanza diedero gr. 0,1250 di HgS.

II. gr. 0,3853 di sostanza diedero gr. 0,1551 di HgS.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg $^0/_0$	35,46	34,50	34,70

Per dimostrare quantitativamente l'equazione che rappresenta la reazione tra l'idrato di paramercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio e l'iposolfito di sodio, feci il seguente esperimento :

Gr. 0,2974 di idrato furono stemperati nell'acqua, addizionati di un eccesso di soluzione di iposolfito di sodio al 25 $^0/_0$ e di qualche goccia di soluto alcoolico di fenolftaleina. Si produsse un' intensa colorazione rossa, che si dileguò per aggiunta di cc. 7,77 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0311 di soda caustica. La quantità di idrossido di sodio trovato in questo esperimento corrisponde abbastanza bene a quella che si calcola colla surriferita equazione. Infatti il trovato fu per 100 di sostanza 10,46 , il calcolato essendo 10,28.

Parma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1896

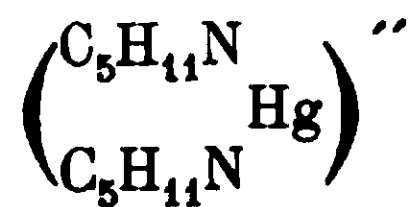
Composti mercurio-piperidinici;

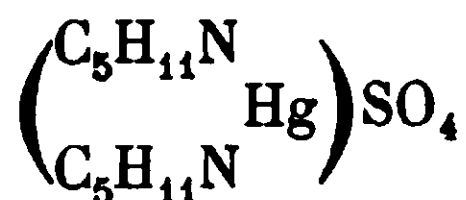
nota di F. CERDELLI.

(*Giunta il 20 ottobre 1896*).

Aggiungendo ad una soluzione acquosa concentrata di solfato di piperidina, scaldata al bagno maria, ossido giallo di mercurio fino a che se ne discioglie, filtrando il liquido caldo e concentrandolo poi a blando calore, si ottiene una sostanza cristallizzata in forma di prismi scoloriti splendenti , poco solubili nell' alcool , insolubili nell'etere e nel benzolo; solubili nell'acqua, ma scomposti per azione di una gran massa del solvente.

Questo composto rappresenta un sale di mercuriopiperidina

$$\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix} Hg\right)''$$

e precisamente il solfato

$$\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix} Hg\right) SO_4$$

il quale seccato all' aria contiene sei molecole d' acqua di cristallizzazione.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :

I. gr. 0,5997 di sostanza diedero gr. 0,2415 di HgS e gr. 0,2561 di SO_4Ba.

II. gr. 0,6299 di sostanza diedero gr. 0,2503 di HgS e gr. 0,2572 di SO_4Ba.

	calcolato per $\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix} Hg\right) SO_4, 6H_2O$	trovato I.	trovato II.
Hg %	34,84	34.96	34,26
SO_3 %	13,94	14,59	14,02

Questo sale sfiorisce stando sopra l'acido solforico e perde cinque delle sue molecole di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,9305 di sostanza abbandonati sotto campana in presenza di acido solforico fino a peso costante diminuirono di gr. 0,1464. La quantità d'acqua perduta in queste condizioni corrispose a 15,62 per cento di sostanza. Il calcolato sarebbe 15,68.

Il sale così parzialmente deacquificato fu analizzato :

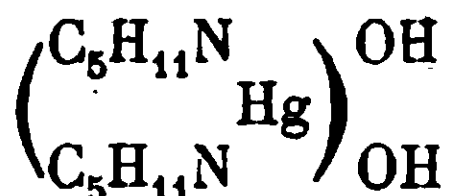
I. gr. 0,4254 di sostanza diedero gr. 0,1975 di HgS e gr. 0,2139 di SO_4Ba.

II. gr. 0,3523 di sostanza diedero gr. 0,1652 di HgS e gr. 0,1801 di SO_4Ba.

	calcolato per $\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix} Hg\right) SO_4, H_2O$	trovato I.	trovato II.
Hg %	41,32	40,02	40,42
SO_3 %	16,59	17,23	17,55

L'ultima molecola d'acqua di cristallizzazione non si potè eliminare per mezzo del riscaldamento perchè a 100^0 circa la sostanza si altera assumendo un coloramento bruno.

Ho tentanto in diversi modi di preparare da questo solfato l'idrossido corrispondente

$$\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix} Hg\right)\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

ma non ci sono riescito. Soltanto ho potuto ottenere una soluzione acquosa di questa base decomponendo il sale stesso per mezzo del carbonato di bario.

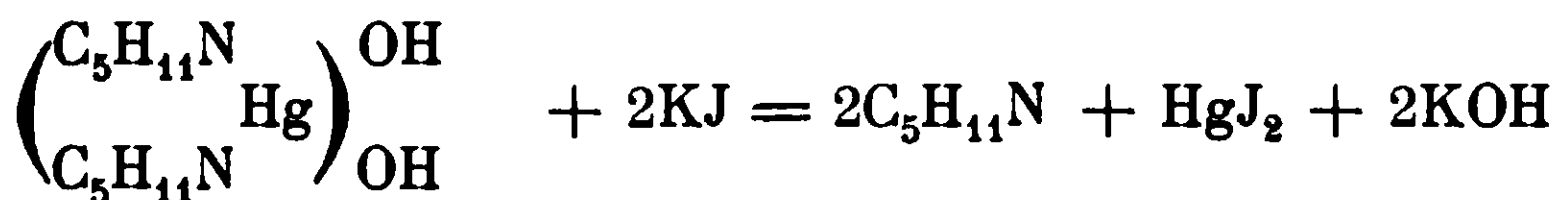
Operai nel modo seguente :

Preparata una soluzione mediocremente concentrata di solfato di mercuriopiperidina si aggiunse del carbonato di bario preparato di recente, in grande eccesso, sbattei vivamente e riscaldai alquanto al bagno maria. Si ebbe effervescenza, si separò del carbonato basico di mercurio e si rese in libertà della piperidina la quale restò sciolta nel liquido acquoso insieme all'idrato formatosi. Questa soluzione è scolorita, limpida, emana forte odore di piperidina, ha reazione caustica. Per evaporazione svolge piperidina e lascia un residuo bruno.

Sopra questo sciolto si poterono fare delle determinazioni relative le quali dimostrarono la presenza nello sciolto stesso dell'idrato di mercuriopiperidina.

In un volume della soluzione di idrato di mercuriopiperidina si determinò il mercurio, ed in altro egual volume si determinò la quantità di potassa caustica, prodottasi per azione di un eccesso di joduro di potassio.

L'idrato di mercuriopiperidina si comporta coll'joduro potassico nel modo espresso dalla equazione seguente :

$$\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix} Hg\right)\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2KJ = 2C_5H_{11}N + HgJ_2 + 2KOH$$

cioè per ogni molecola di idrato, contenente un atomo di mercurio,

si producono due molecole di piperidina, due molecole di idrossido di potassio e una molecola di joduro mercurico che resta sciolto nell'eccesso di joduro di potassio.

Evidentemente il rapporto tra il mercurico trovato e la potassa caustica prodotta per eguali volumi della soluzione di idrato di mercuriopiperidina deve essere:

200 : 112.

All'esperimento ottenni i risultati seguenti:

I. 100 cc. della soluzione acquosa di idrato di mercuriopiperidina fornirono gr. 0,0344 di HgS pari gr. 0,029 di mercurio.

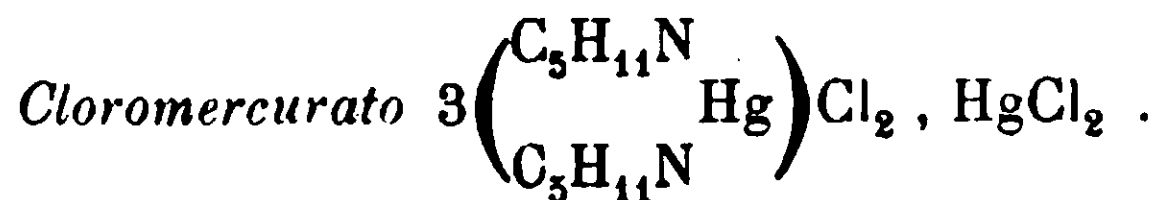
II. Altro volume eguale della stessa soluzione fu addizionato di un eccesso di joduro di potassio e distillato in corrente di vapore fino ad avere scacciata tutta la piperidina. Il residuo della distillazione era tuttora fortemente alcalino e richiese per essere neutralizzato cc. 0,30 di acido solforico $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,0017 di potassa caustica.

Il rapporto tra il mercurio trovato nell' esperimento I e la potassa caustica prodottasi nell'esperimento II fu dunque di:

200 : 113

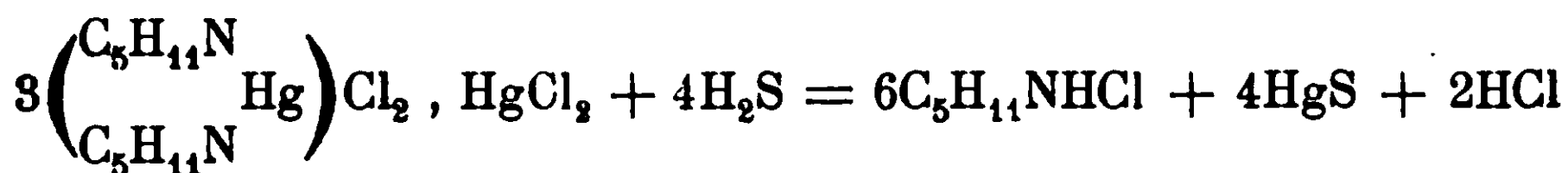
cioè molto prossimo al calcolato.

Non mi sono occupato di preparare altri sali di mercuriopiperidina, ho soltanto tentato, ma invano, di prepararne il cloruro; ho sempre ottenuto dei cloromercurati.

Cloromercurato $3\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ \phantom{C_5H_{11}N} Hg \\ C_5H_{11}N \end{matrix}\right)Cl_2 , HgCl_2$.

Questo composto fu ottenuto aggiungendo alla piperidina, scaldata alla temperatura del bagno maria, del cloruro mercurico, finamente polverizzato, fino a saturazione. Il liquido lasciato raffreddare, abbandonò il cloromercurato sotto forma di aghi scoloriti splendenti.

È decomposto dall' acqua e non si scioglie negli altri solventi ordinari.

Sospeso nell'acqua e trattato con acido solfidrico produce solfuro di mercurio cloridrato di piperidina e acido cloridrico giusta l'equazione:

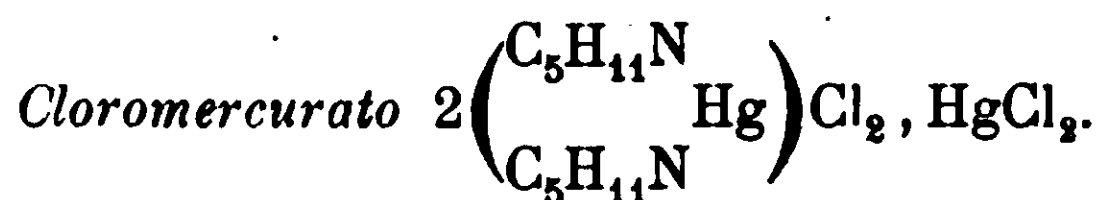
$$3\left(\begin{matrix}C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N\end{matrix}Hg\right)Cl_2\,,\,HgCl_2 + 4H_2S = 6C_5H_{11}NHCl + 4HgS + 2HCl$$

I. gr. 0,5076 di sostanza così decomposti, per opera dell'idrogeno solforato fornirono gr. 0,2994 di HgS. Nel liquido separato da questo solfuro si fece passare una corrente d'idrogeno fino ad avere scacciato tutto l'acido solfidrico e si determinò poi l'acido cloridrico libero per mezzo della soda caustica $\frac{N}{10}$. Se ne impiegarono cc. 7,7 corrispondenti a gr. 0,028 di acido cloridrico.

II. gr. 0,5025 di sostanza fornirono gr. 0,2926 di HgS.

III. gr. 0,5114 di sostanza fornirono gr. 0,2994 di HgS.

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
Hg %	50,19	50,84	50,19	50,46

La quantità di acido cloridrico trovato nell'esperimento I corrisponde discretamente al calcolato per l'equazione suesposta. Questo calcolato è 4,58 di acido per 100 di sostanza; il trovato fu 5,54.

Cloromercurato $2\left(\begin{matrix}C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N\end{matrix}Hg\right)Cl_2\,,\,HgCl_2.$

Ottenni questo composto trattando a freddo una soluzione di solfato di mercuriopiperidina con una soluzione diluita di cloruro di sodio. Si separò una polvere amorfa bianca che raccolsi, lavai e seccai fra carta. Questo cloromercurato è insolubile nei solventi ordinari e si decompone facilmente per opera del calore.

Seccato sopra l'acido solforico ed analizzato diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,3161 di sostanza sciolti nell'acido acetico diluito fornirono

per opera dell'idrogeno solforato gr. 0,1920 di HgS. Nel liquido separato da questo solfuro si fece passare una corrente d'idrogeno fino ad averne scacciato tutto l'acido solfidrico, si aggiunse acido nitrico, si precipitò il cloro mediante nitrato di argento; si ottennero gr. 0,2326 di AgCl.

II. gr. 0,3733 di sostanza trattati nell' istessa maniera fornirono gr. 0,2284 di HgS e gr. 0,2814 di AgCl.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg %	52,04	52,36	52,74
Cl %	18,47	18,20	18,64

Parma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1896.

Composti organo-mercurici derivati dall'α-picolina;

nota di G. GARBARINI.

(*Giunta il 20 ottobre 1896*).

L. Pesci ([1]) facendo reagire la piridina coi sali di mercurio ottenne dei composti continenti il radicale complesso $\left(\begin{matrix} C_5H_5N \\ \quad Hg \\ C_5H_5N \end{matrix}\right)''$, la mercurio-piridina, funzionante come un atomo metallico biatomico.

Come è facile prevedere si debbono ottenere composti somiglianti dalle picoline; ed io difatti ne ho ottenuti alcuni che ora descriverò operando coll'α-picolina.

Solfato di mercurio-α-picolina $\left(\begin{matrix} C_6H_7N \\ \quad Hg \\ C_6H_7N \end{matrix}\right)SO_4 \cdot 3\,^1/_2\,H_2O$

Questo sale si ottenne aggiungendo a 4 gr. di picolina sciolta in 5 gr. di acqua, 6 gr. di solfato mercurico finamente polveriz-

([1]) Gazz. chim. XXV, 423.

zato. Si ebbe elevazione di temperatura e un liquido poltiglioso di color giallo chiaro che fu scaldato al bagno maria aggiungendo tanto di acqua da avere quasi una completa dissoluzione. Si filtrò e si abbandonò il liquido a raffreddamento. Il sale si separò in forma di aghi scoloriti riuniti in masse radiate.

È decomposto dall'alcool; è molto solubile nell'acqua.

Esposto all' azione del calore, si scompone a circa 200° senza fondere.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,6814 di sostanza diedero gr. 0,2902 di HgS e gr. 0,3034 di $SBaO_4$.

II. gr. 0,4698 di sostanza diedero gr. 0,2009 di HgS e gr. 0,2116 di $SBaO_4$.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg %	36,69	36,71	36,86
SO_3 %	14,68	15,28	15,46

Questo sale perde interamente l'acqua di cristallizzazione stando sopra l'acido solforico.

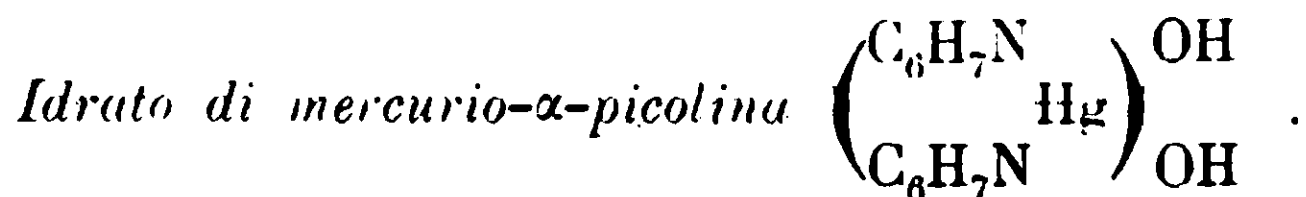
Gr. 0,8667 di sostanza abbandonati sotto campana in presenza di acido solforico fino a peso costante diminuirono di gr. 0,098.

	calcolato	trovato
H_2O %	11,54	11,32

Il sale così deacquificato fu analizzato:

Gr. 0,4085 di sostanza, diedero gr. 0,1918 di HgS e gr. 0,2053 di $SBaO_4$.

	calcolato per $\left(\begin{matrix} C_6H_7N \\ \quad Hg \\ C_6H_7N \end{matrix}\right) SO_4$	trovato
Hg %	41,49	40,47
SO_3 „	16,60	17,25

Idrato di mercurio-α-picolina $\left(\begin{matrix} C_6H_7N \\ \quad Hg \\ C_6H_7N \end{matrix}\right)\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix}$.

Quest'idrato, come quello di mercurio-piridina [1], non potè es-

[1] Pesci, loco citato

sere ottenuto allo stato libero, si ottenne solamente in soluzione acquosa. Sopra questa soluzione però fu possibile eseguire alcune determinazioni quantitativo relative, sufficienti a stabilire la natura di questa base.

Tale soluzione acquosa fu preparata sciogliendo nell' acqua il solfato di mercurio-picolina e decomponendolo per mezzo del carbonato di bario preparato per precipitazione. Si ebbe effervescenza, si produsse carbonato basico di mercurio e si rese libera della picolina, la quale restò nel liquido acquoso sciolta insieme all'idrato di mercurio-picolina.

Il liquido filtrato era limpido, scolorito, possedeva forte odore di picolina, reazione alcalina marcata, sapore piccante. Per aggiunta di alcool diede composizione indicata dal prodursi di una sostanza gialla polverosa.

Evaporato anche a blando calore svolse vapori di picolina ed abbandonò ossido di mercurio.

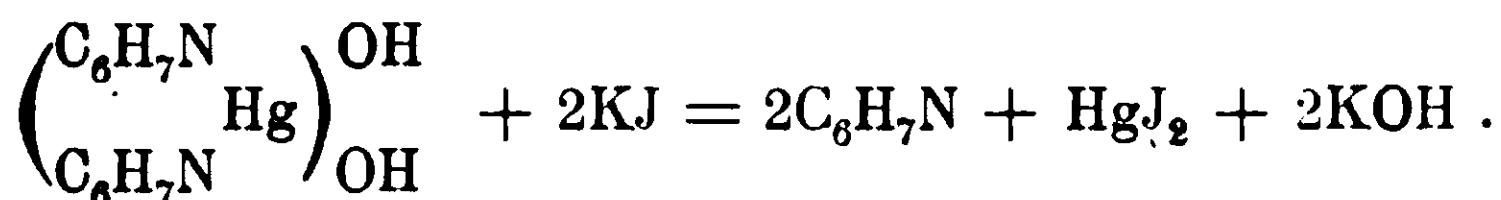
Le determinazioni quantitative relative per mezzo delle quali si potè dimostrare la presenza dell' idrato di mercurio-picolina in questo liquido furono le seguenti :

Sopra un volume di soluzione acquosa dell' idrato si determinò il mercurio coi metodi ordinarii, e sopra altro volume eguale si determinò la quantità di idrato potassico prodotta per aggiunta di un eccesso di joduro di potassio.

L'idrato di mercurio-picolina, a somiglianza di quanto si verifica per l'idrato di mercurio-chinolina e per l'idrato di mercurio-piridina, reagendo coll'joduro potassico, produce idrato potassico, picolina e joduro mercurico, il quale ultimo resta sciolto in eccesso dell'joduro di potassio. La proporzione di idrato potassico così formata è di due molecole per una molecola di idrato di mercurio-picolina contenente, un atomo di mercurio. E quindi il rapporto fra la quantità di questo metallo e la quantità di idrato potassico prodotta nella reazione è di

$$200 : 112.$$

Tutto ciò si rileva dall'equazione seguente :

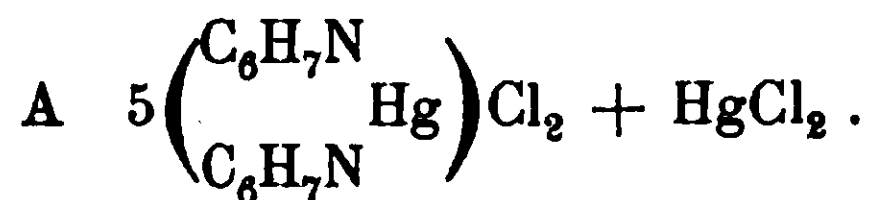
$$\left(\begin{matrix} C_6H_7N & & OH \\ & Hg & \\ C_6H_7N & & OH \end{matrix}\right) + 2KJ = 2C_6H_7N + HgJ_2 + 2KOH\,.$$

100 cc. di soluzione acquosa di idrato di mercurio-picolina fornirono gr. 0,0763 di HgS pari a gr. 0,0657 di mercurio.

Un altro volume eguale della stessa soluzione addizionato di un eccesso di joduro di potassio fu distillato in corrente di vapore fino ad averne scacciato tutta la picolina. Il residuo della distillazione era fortemente alcalino, e richiese per venire neutralizzato cc. 6,6 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,03696 di idrossido di potassio.

Questi risultati corrispondono abbastanza bene ai calcoli; difatti il rapporto fra il mercurio e la potassa caustica risulta di

$$200 : 112,51.$$

Cloromercurati di mercurio-α-picolina

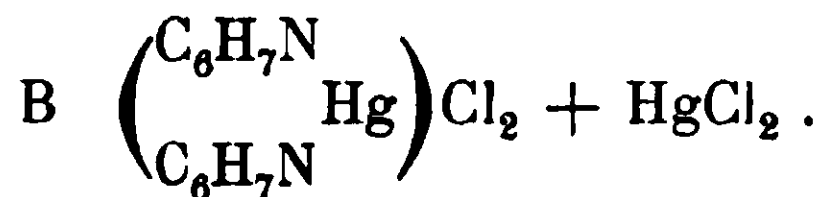
$$\text{A} \quad 5\left(\begin{matrix} C_6H_7N \\ C_6H_7N \end{matrix} Hg\right)Cl_2 + HgCl_2 .$$

Questo composto fu ottenuto sciogliendo il sublimato corrosivo finamente polverizzato fino a saturazione nella picolina.

La reazione è accompagnata da sviluppo di calore, e la massa raffreddata depone degli aghi scoloriti brillanti, poco solubili tanto nell'acqua come nell'alcool a freddo, meglio solubili a caldo: fonde a 170–172°.

All'analisi si ebbero le cifre seguenti :

I. gr. 0,4789 di sostanza fornirono gr. 0,260 di HgS.
II. gr. 0,5314 di sostanza fornirono gr. 0,2888 di HgS.
III. gr. 0,9795 di sostanza fornirono gr. 0,6485 di AgCl.

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
Hg %	46,95	46,82	46,85	—
Cl „	16,27	—	—	16,38

$$\text{B} \quad \left(\begin{matrix} C_6H_7N \\ C_6H_7N \end{matrix} Hg\right)Cl_2 + HgCl_2 .$$

Questo secondo cloromercurato si preparò versando in una solu-

zione alcoolica di due grammimolecole di picolina una soluzione pure alcoolica contenente una grammimolecola di sublimato corrosivo.

Si ottenne anche trattando la soluzione acquosa del solfato di mercurio-picolina con uno sciolto parimenti acquoso di cloruro di sodio.

È in forma di aghi scoloriti microscopici poco solubili nell'acqua, nell'alcool etilico e nell'alcool metilico a freddo, meglio solubile a caldo; è pochissimo solubile nel benzolo.

I. gr. 0,4416 di sostanza diedero gr. 0,2782 di HgS.
II. gr. 0,3720 di sostanza diedero gr. 0,2363 di HgS.
III. gr. 0,3871 di sostanza, stemperati nell'acqua calda e decomposti mediante l'idrogeno solforato, fornirono gr. 0,2433 di HgS. Nel liquido, separato da questo solfuro, si fece passare una corrente di idrogeno fino ad averne scacciato tutto l'acido solfidrico, e si determinò poi il cloro sotto forma di cloruro di argento; si ottennero di questo sale gr. 0,312.
IV. gr. 0,2887 di sostanza trattata nell'istessa maniera fornirono gr. 0,1820 di HgS e gr. 0,2272 di AgCl.

	calcolato	trovato			
		I.	II.	III.	IV.
Hg %	54,95	54,30	54,76	54,18	54,34
Cl „	19,51	—	—	19,94	19,46

Parma. Laboratorio Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1896.

Sulla decomposizione ossicarbonica dell' etere cloro-ossalico;

nota di G. GRASSI-CRISTALDI.

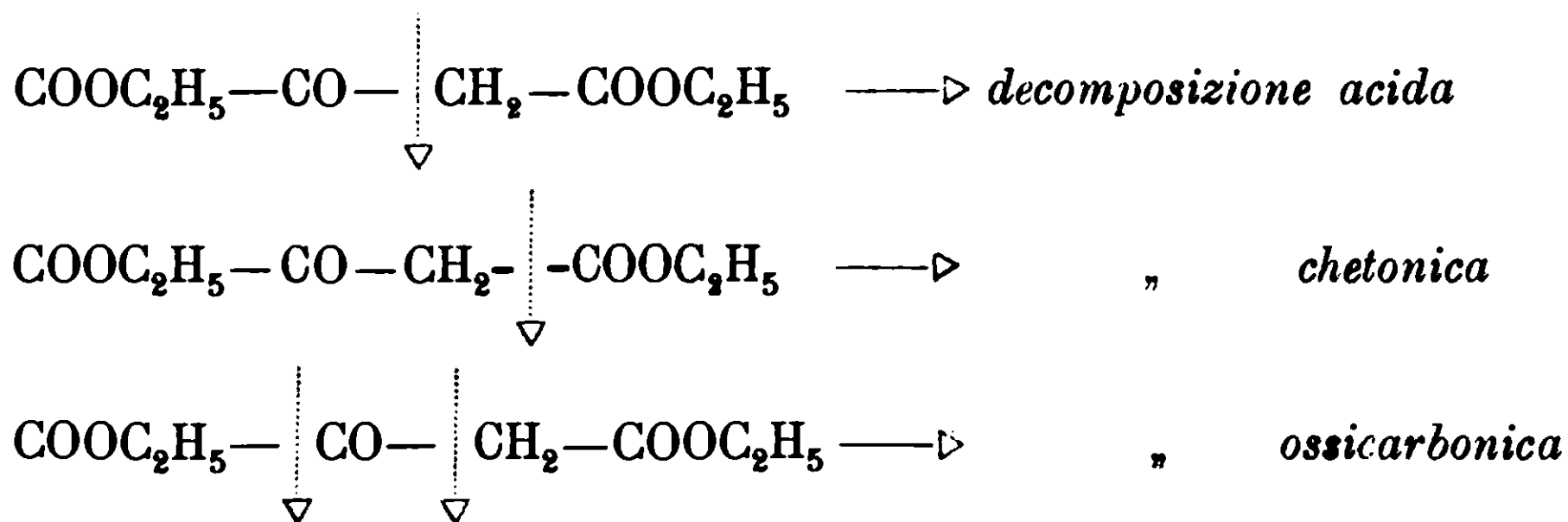
(*Giunta il 9 novembre 1896*).

Oltre delle decomposizioni acida e chetonica, l'etere ossal-acetico

può presentarne una terza che W. Wislicenus propose chiamare ossicarbonica (1):

$$COOC_2H_5-CO-\vdots CH_2-COOC_2H_5 \longrightarrow \textit{decomposizione acida}$$

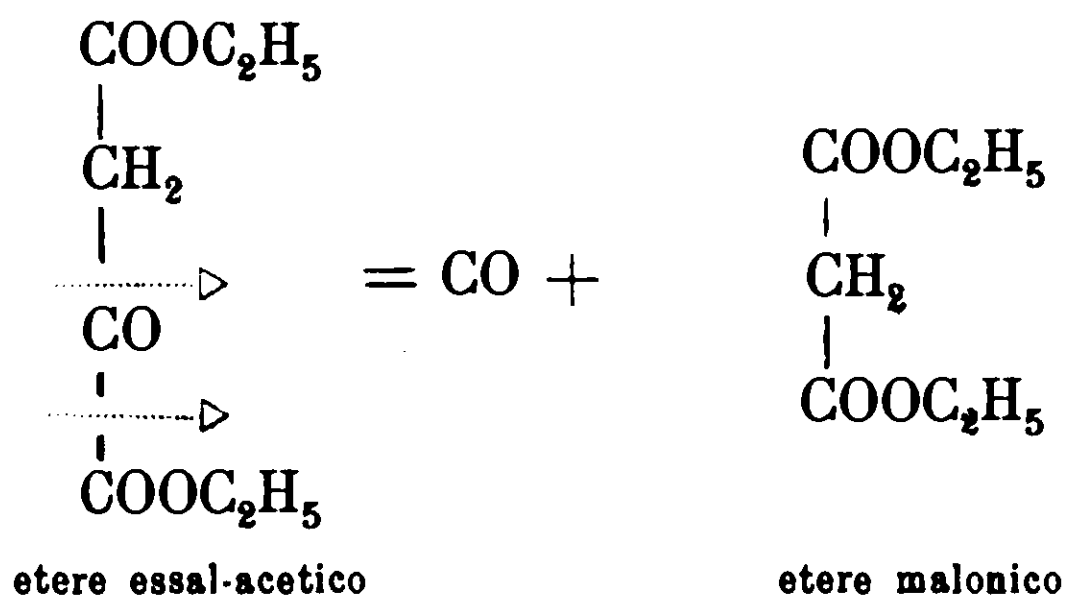
$$COOC_2H_5-CO-CH_2-\vdots -COOC_2H_5 \longrightarrow \quad " \quad \textit{chetonica}$$

$$COOC_2H_5-\vdots CO-\vdots CH_2-COOC_2H_5 \longrightarrow \quad " \quad \textit{ossicarbonica}$$

Nel primo caso l'etere ossal-acetico conduce alla genesi degli acidi ossalico ed acetico, nel secondo degli acidi carbonico e piruvico, e per effetto della decomposizione ossicarbonica: ossido di carbonio ed etere malonico.

Quest'ultima decomposizione ha luogo quando si sottopone il suddetto etere ad un' accurata distillazione alla pressione ordinaria, oppure mediante il semplice riscaldamento. Analoga decomposizione viene presentata pure dagli eteri bromo-ossal-acetico, fenil-ossal-acetico, ossal-succinico, diossi-succinico e metil-ossal-acetico. Queste sostanze possono essere distillate senza che subiscano decomposizione alcuna quando, qualora è possibile, il loro punto di ebollizione si può abbassare mercè diminuzione di pressione; però riscaldata ad una determinata temperatura danno luogo a sviluppo di ossido di carbonio ed alla formazione dei corrispondenti derivati dell'etere malonico.

Così ad esempio:

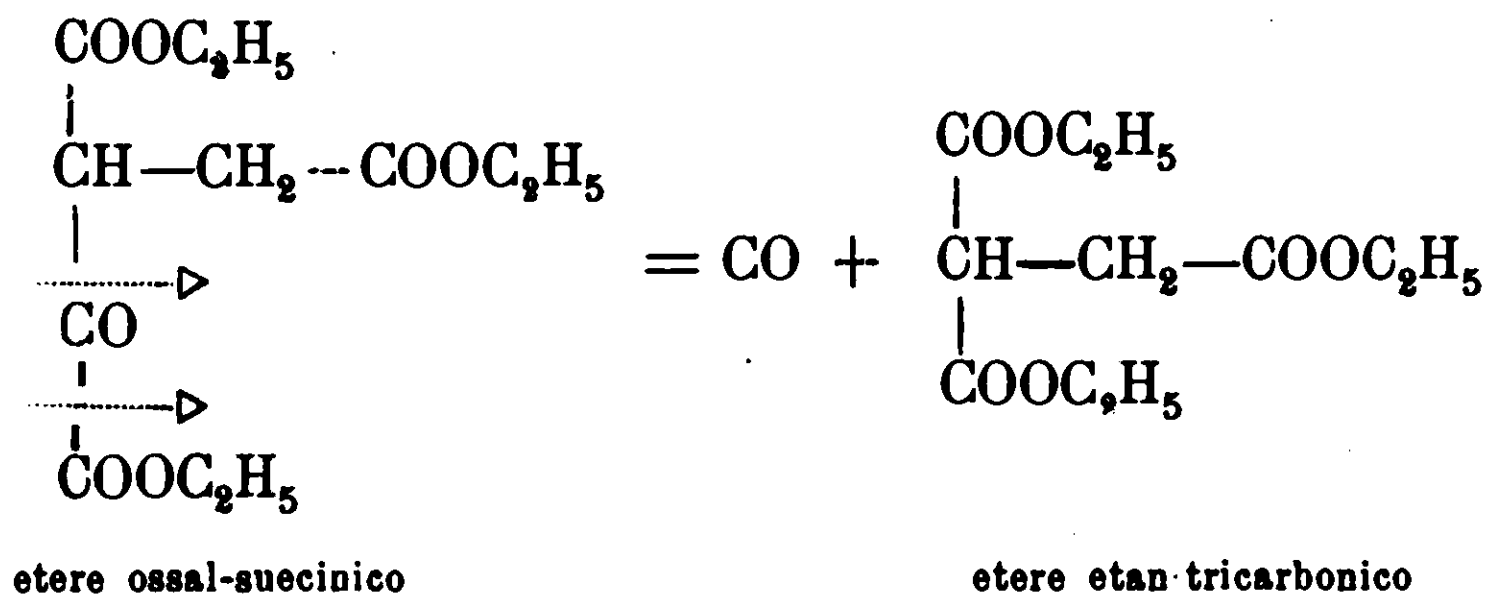
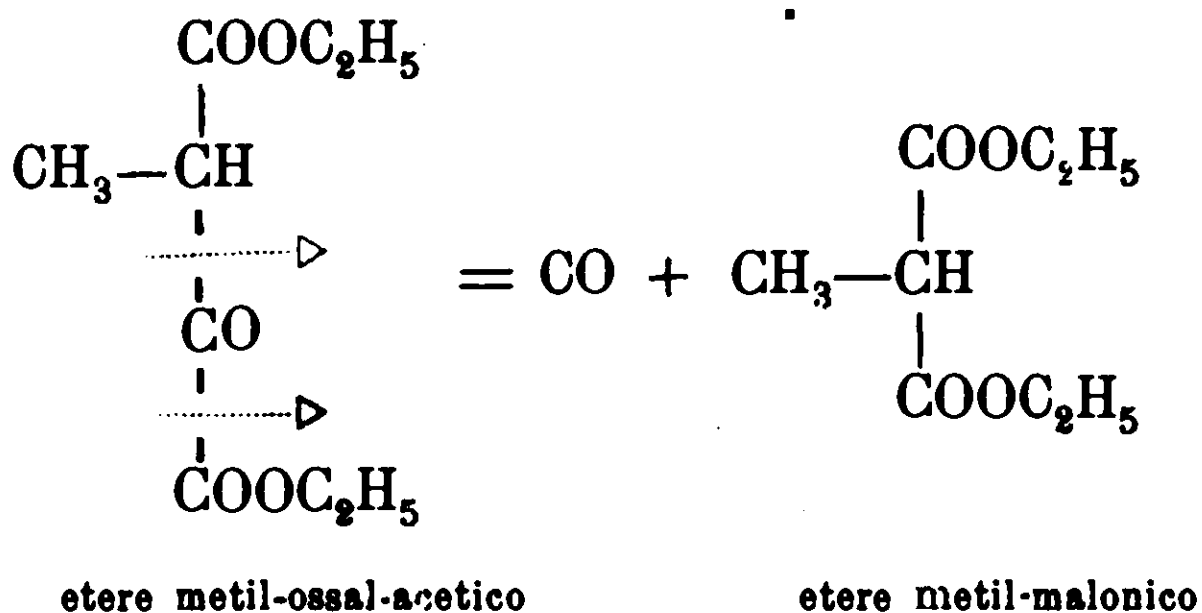
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = CO + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

etere ossal-acetico — etere malonico

(1) W. Wislicenus, Ber. XXVII, 792, (1894), "Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate".

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-CH \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} = CO + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

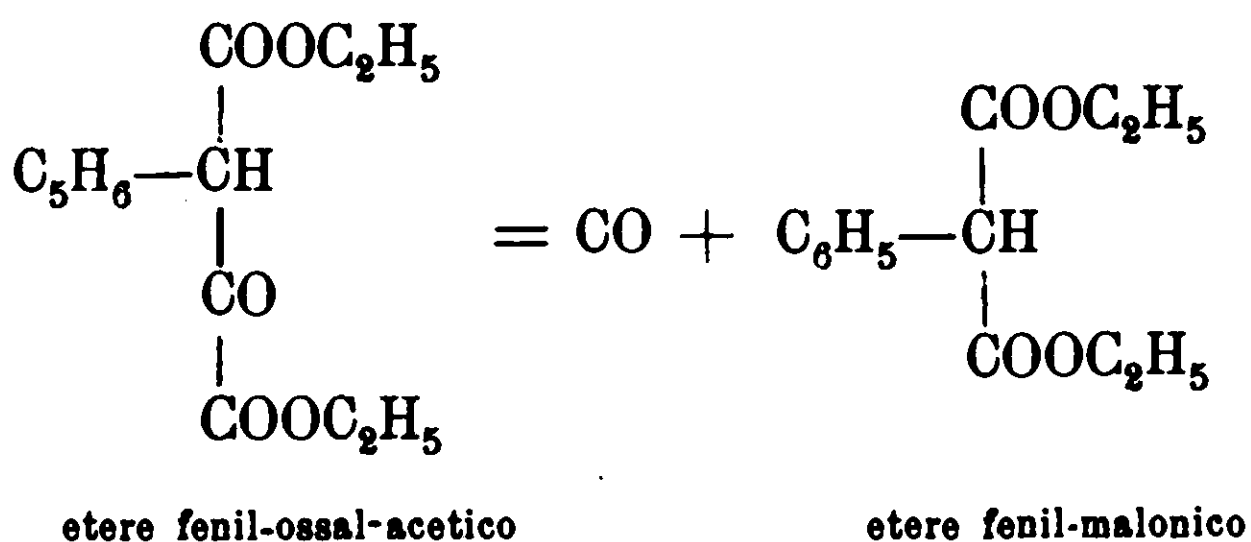
etere metil-ossal-acetico — etere metil-malonico

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} = CO + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

etere ossal-succinico — etere etan-tricarbonico

Per queste sostanze la temperatura di decomposizione oscilla dai 150 ai 190°.

Per effetto di questa decomposizione fu facile a Wislicenus la trasformazione dell'etere fenil-ossal-acetico in etere fenil-malonico (1)

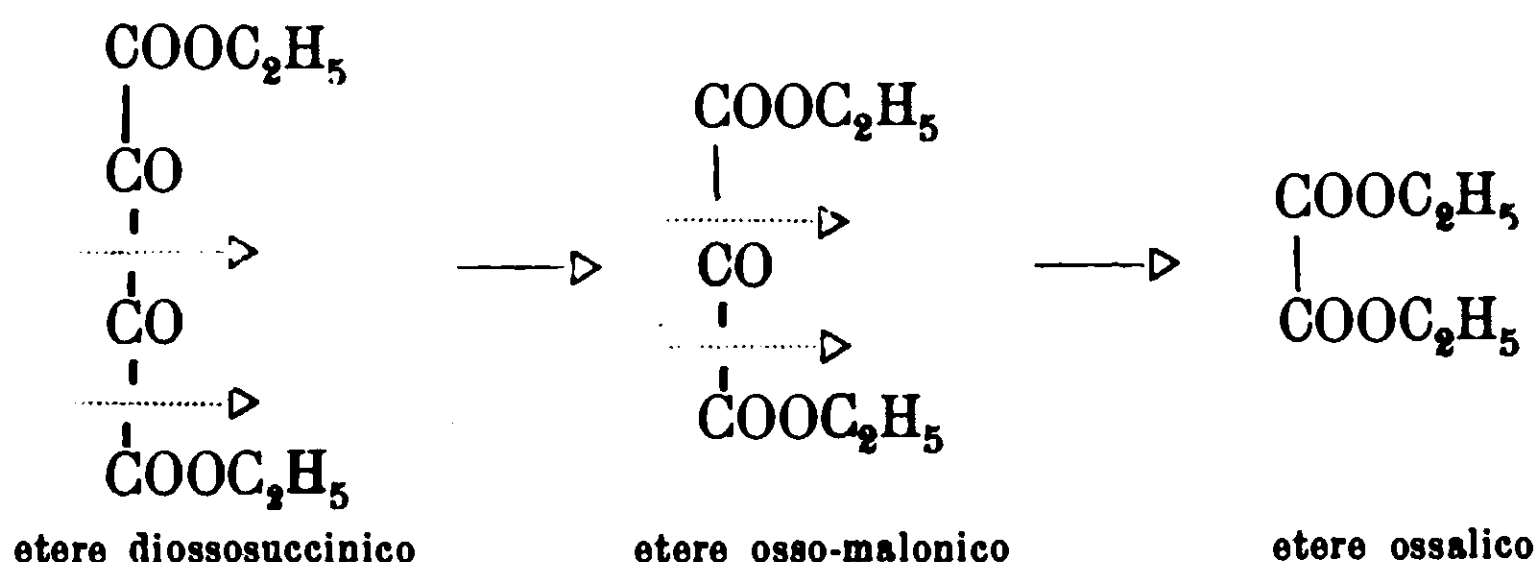
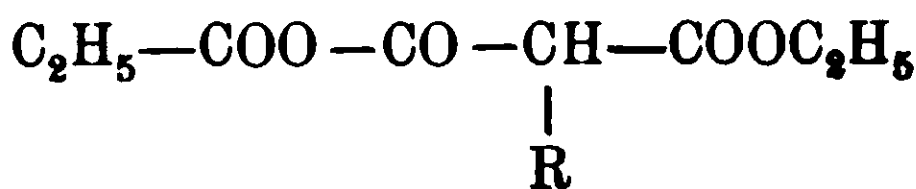
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C_5H_6-CH \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = CO + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

etere fenil-ossal-acetico — etere fenil-malonico

Anche R. Auschütz ed H. Pauly (2) poterono dimostrare analoga decomposizione ossicarbonica nell' etere diosso-succinico. Questo composto colla semplice distillazione si decompone dando l' etere ossi-malouico (mesossalico), il quale alla sua volta, nelle identiche

(1) Ber. XXVII, 1091.
(2) Ber. XXVII, 1804.

condizioni, perde pure ossido di carbonio e genera etere ossalico:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

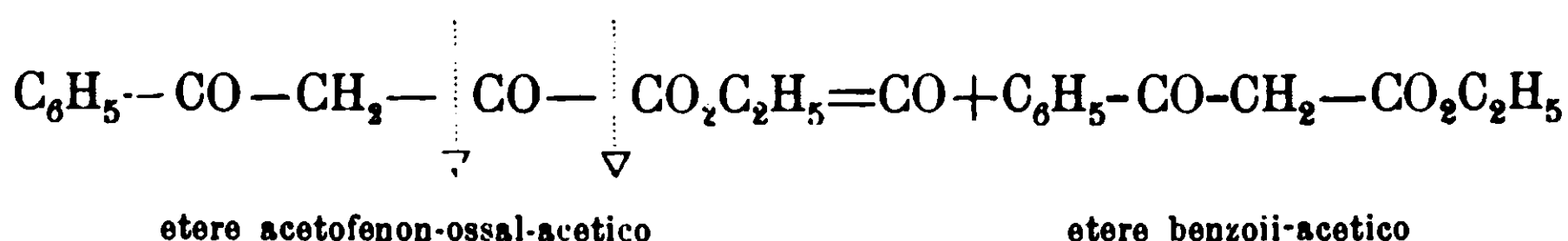
etere diossosuccinico — etere osso-malonico — etere ossalico

Le indagini sulla eliminazione dell'ossido di carbonio sono state frattanto completate dal Wislicenus [1], il quale potè osservare che un processo più facile della reazione si ha solo coi prodotti mono-sostituiti dell'etere ossal-acetico

$$C_2H_5—COO—CO—\underset{\underset{R}{|}}{CH}—COOC_2H_5$$

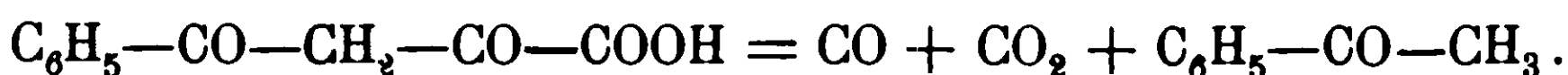
e non però coi derivati bisostituiti, come l'etere dimetil-ossal-acetico.

Anche gli eteri cheton-ossalici e gli acidi corrispondenti perdono facilmente ossido di carbonio.

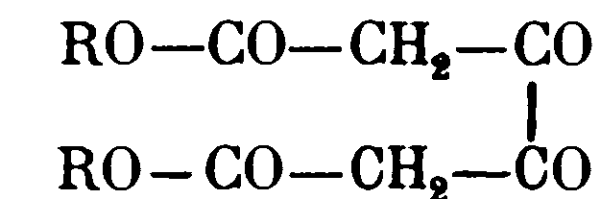
Così: l'etere acetofenon-ossal-acetico a 230° si decompone in ossido di carbonio ed etere benzoil-acetico e tanto nettamente da servire come metodo di preparazione di quest'ultimo prodotto

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO—CO_2C_2H_5 = CO + C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2—CO_2C_2H_5$$

etere acetofenon-ossal-acetico — etere benzoil-acetico

L'acido acetofenon-ossalico (benzoil-piruvico), riscaldato al disopra del suo punto di fusione produce un vivo sviluppo gassoso, non dovuto solamente all'anidride carbonica, come credette Claisen [2], ma anche, ed in gran parte (circa l'80 %) all'ossido di carbonio, come potè constatare Wislicenus. Talchè la decomposizione segue secondo l'equazione:

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO—COOH = CO + CO_2 + C_6H_5—CO—CH_3.$$

(1) Ber. XXVIII, 811 (1893).
(2) Ber. XX, 2185; XXI, 1133.

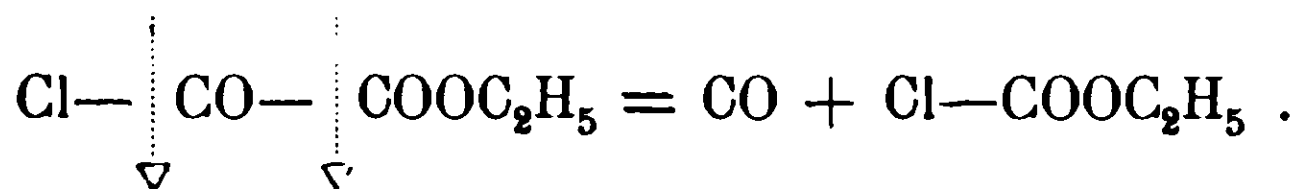
Un altro gruppo di composti che presentano la decomposizione ossicarbonica ([1]) sono alcuni orto-dichetoni del tipo generale:

$$\begin{array}{l} RO-CO-CH_2-CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ RO-CO-CH_2-CO \end{array}$$

In questo caso la decomposizione che si effettua tra 200 e 250° non procede così netta come negli altri composti, perchè si sviluppa solo la metà della quantità calcolata di gas ed il rimanente della sostanza si resinifica o si carbonizza. Solo dall'ossal-diacetone si potè isolare poco acetone e dall' ossalil-acetofenone dell' acetofenone ([2]).

In generale quindi si può dire che la decomposizione ossicarbonica si effettua tutte le volte che si riscaldano al disopra del punto di ebollizione o di fusione le sostanze contenenti l'aggruppamento

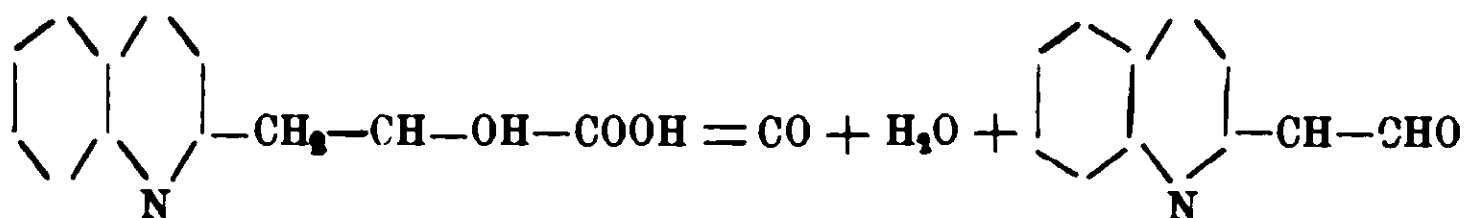
$$-CO \quad CO_2C_2H_5.$$

Or io ho potuto constatare che anche quando quest'aggruppamento è collegato col cloro, come nell'etere cloro-ossalico $Cl.CO.COC_2H_5$, offre nettamente la decomposizione ossicarbonica dando luogo, mediante riscaldamento al di sopra del punto di ebollizione, a sviluppo di ossido di carbonio e formazione di etere clorocarbonico

$$Cl- \vdots\, CO- \vdots\, COOC_2H_5 = CO + Cl-COOC_2H_5 \; .$$

A tal uopo si fecero passare i vapori dell' etere cloro-ossalico, preparato seguendo il metodo di Auschütz ([3]) colle modificazioni sug-

([1]) Ber. XXVIII, 812.

([2]) La eliminazione dell'ossido di carbonio e dell'acqua mediante acido solforico è servita recentemente ad A. Elnborn e P. Scherman (Liebig's Ann. d. Chem. 287, 39) come il miglior metodo per la preparazione dell'aldeide chinolil-acetica:

$$C_9H_6N-CH_2-CH-OH-COOH = CO + H_2O + C_9H_6N-CH-CHO$$

([3]) Ber. XIX, 2159.

gerite da A. Peratoner [1], attraverso un tubo di vetro poco fusibile, riscaldato a circa 200°.

Questo tubo, piegato ad angolo ottuso alla sua estremità, venne collegato con due tubi ad U (20 mm. di diametro) circondati da miscuglio frigorifero.

Per raccogliere il gas generato dalla decomposizione, si congiunsero questi con un tubo adduttore pescante in un bagno idropneumatico. Il gas raccolto in campanelle non veniva assorbito dall'idrato potassico, bruciava con fiamma azzurrognola ed era assorbito completamente dalla soluzione cloridrica del cloruro rameoso. Quindi era dell'ossido di carbonio.

Nei tubi ad U si condensò un liquido che bolliva tra 90 e 102°. Non fumava all' aria come la sostanza madre, ma irritava fortemente le mucose degli occhi provocando abbondante lacrimazione. Coll'acqua non subisce una così pronta decomposizione come quella cui dà luogo l'etere cloro-ossalico; e mi son servito di questa differenza di comportamento per la purificazione. A tal fine si agita con poca acqua fredda il liquido, si separa dall'acqua e si essicca con cloruro di calcio fuso. Distillando, bolle costantemente alla temperatura di 94° (pressione 762 mm.).

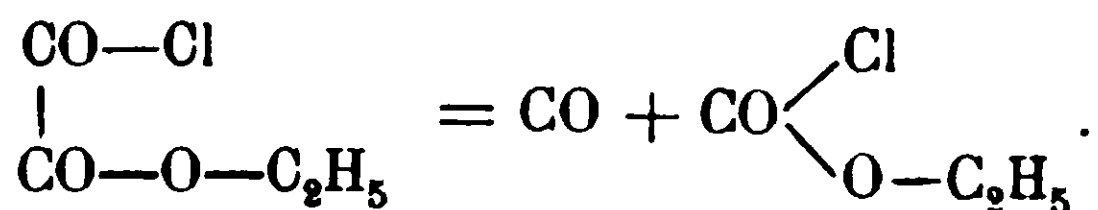
Una determinazione di cloro fornì i seguenti risultati :

Gr. 0,4506 di etere cloro-carbonico diedero gr. 0,2042 di AgCl.

Donde si ha per cento parti:

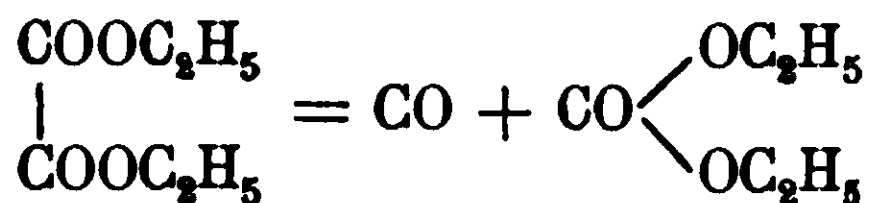
	trovato	calcolato
Cl=	32,72	32,73

È fuori dubbio quindi che la sostanza ottenuta è l'etere cloro-carbonico e che la decomposizione dell'etere cloro-ossalico è proceduta secondo l'equazione :

$$\begin{array}{l} CO-Cl \\ | \\ CO-O-C_2H_5 \end{array} = CO + CO\begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown O-C_2H_5 \end{array}.$$

Il rendimento è buono e se non fosse laboriosa la preparazione dell'etere cloro-ossalico, sarebbe da prefersi a tutti gli altri questo nuovo modo di genesi dell'etere cloro-carbonico.

[1] Gazz. chim. ital., Vol. XXI, p. 301.

Ho voluto indagare anche la decomposizione dell'etere ossalico, credendo interessante il potere constatare se questa sostanza, riscaldata al disopra del suo punto di ebollizione, si possa scindere, come ritengono Auschütz e Pauly [1], in ossido di carbonio ed etere carbonico:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = CO + CO\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

come avviene quando si scalda con etilato sodico [2], oppure che insieme all' ossido di carbonio si formino degli idrocarburi, come crede Wislicenus [3] coll' odore caratteristico del gas di illuminazione.

L'etere ossalico fatto passare attraverso un tubo di vetro poco fusibile, riscaldato al rosso incipiente, realmente subisce una decomposizione dando luogo ad un abbondante sviluppo gassoso, ed alla formazione di una miscela di liquidi. Il dispositivo dell'apparecchio era eguale a quello adoperato per la decomposizione dell'etere cloro-ossalico.

Il gas, raccolto su bagno idropneumatico, fu trattato con idrato potassico. Ne venne assorbito circa metà del volume primitivo, quello residuale, agitato con soluzione cloridrica di cloruro rameoso, non diede luogo a nessuna diminuzione di volume e bruciava con fiamma luminosa. L'odore piacevole caratteristico lo indicava per etilene, come potei provare tanto con l'analisi eudiometrica, quanto con la sua trasformazione nel bromuro corrispondente.

Per sottoporre il gas in parola all' analisi eudiometrica, veniva dapprima depurato dall'anidride carbonica mediante reiterate agitazioni con soluzione d'idrato potassico, e quando il volume rimaneva costante, si lavava con acido solforico diluito e poscia con acqua distillata. Nell' eudiometro un volume di esso consumò un volume e mezzo di ossigeno e fornì rispettivamente un volume di anidride carbonica e di vapor d'acqua.

La trasformazione nel bromuro di etilene fu eseguita facendo

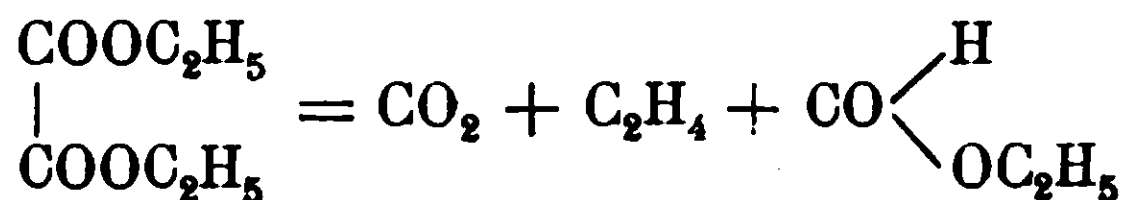
(1) Ber. XXVII, 1805.
(2) Geuther, Zeitschr. f. Chem. 1868, 656.
Armstrong, Ber. VII, 129.
(3) Ber. XXVIII, 814.

gorgogliare il gas che si sviluppava nella decomposizione dell'etere ossalico, attraverso il bromo contenuto in un tubo a bolle. Dopo un certo tempo finì per ottenersi un liquido di odore gradevole perfettamente senza colore. Il bromuro di etilene, così ottenuto lavato con carbonato sodico e seccato con cloruro di calcio fuso, bolliva tutto a 131°.

Il liquido prodottosi nella decomposizione dell'etere ossalico constava della miscela di acido formico monoidrato, di etere formico e di etere ossalico rimasto inalterato. La separazione dei primi due da quest'ultima, data la gran differenza nel punto di ebollizione, fu facile. Per quella invece dei due prodotti di decomposizione occorsero molte distillazioni frazionate, in seguito alle quali si pervenne ad un liquido dal punto di ebollizione 105–106°, caratterizzato come acido formico mercè le sue proprietà caratteristiche, ed un altro che bolliva a 54–55°, riconosciuto facilmente per etere formico.

L'etere ossalico quindi in queste condizioni si decompone dando: anidride carbonica, etilene, etere formico ed acido formico ([1]).

Prescindendo dalla formazione dell'acido formico che in queste condizioni devesi considerare come prodotto immediato della decomposizione dell'etere formico, la decomposizione dell'etere ossalico, riscaldato ad alta temperatura, si può rappresentare con la seguente equazione:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = CO_2 + C_2H_4 + CO\left\langle\begin{matrix} H \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Tutte le ricerche fatte per rintracciare anche piccole quantità di ossido di carbonio, riuscirono infruttuose.

Certamente se l'etere ossalico si dovesse sottoporre ad una temperatura di decomposizione ancor più elevata, si troverebbe anche l'ossido di carbonio, ma non credo che si sarebbe nel vero attribuendolo alla decomposizione ossicarbonica.

Catania, ottobre 1896.

([1]) L'etere formico è noto che è un costante prodotto secondario della preparazione industriale dell'etere ossalico.

L'anilina in crioscopia;

di G. AMPOLA e C. RIMATORI.

(Giunta il 20 settembre 1896).

Come si è accennato in una precedente Nota [1], abbiamo proseguito lo studio del comportamento crioscopico di solventi di natura basica ed ora rendiamo conto dei risultati ottenuti con l'anilina.

In questo solvente già s'erano fatte alcune esperienze da Bauke, il quale trovò che l'acetofenone, naftalina, acido benzoico, etere etilico, benzol, alcool etilico, cloroformio e canfora, nonostante siano di funzione chimica diversa, si comportano normali. L'autore però si è limitato a poche concentrazioni di modo che abbiamo creduto necessario completare lo studio di questo solvente, estendendolo a soluzioni di diverso grado di concentrazione, onde vedere se le variazioni della costante fossero dello stesso ordine di grandezza per tutte le diverse sostanze sino a soluzioni notevolmente concentrate.

Avuto riguardo alle difficoltà di avere l'anilina purissima ed in ispecie esente di toluidina ed altre basi organiche abbiamo purificato quella proveniente dalla Casa Kahlbaum di Berlino facendone prima l'ossalato, indi per distillazione nel vuoto ed infine per cristallizzazione frazionata.

Il punto di congelamento si mantenne per tutte le nostre esperienze a $-5^0,96$, tranne che nelle giornate umide a causa della tendenza che ha l'anilina di assorbire umidità dall'aria, diminuiva di qualche decimo di grado.

Bromobenzina C^6H^5Br.

P. M. 156,7.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
1	0,5461	0,20	0,366	57,352
2	1,2599	0,52	0,412	64,560
3	2,2843	0,86	0,376	58,919

[1] Questa nota sulla dimetilanilina è invece pubblicata in seguito.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
4	3,4559	1,28	0,870	57,979
5	4,5928	1,66	0,861	56,568
6	6,8339	2,26	0,356	55,785
7	7,2971	2,60	0,856	55,785
8	10,7326	3,70	0,844	58,904
9	12,9172	4,84	0,386	52,651
10	15,1879	4,94	0,325	50.927
11	18,4778	5,85	0,816	49,517
12	22,2890	6,59	0,295	46,226
13	26,6689	7,98	0,299	46,853
14	30,8803	8,75	0,283	44,346
15	35,5768	9,82	0,276	43,249

Nitrobenzina $C^6H^5NO^2$.

P. M. = 123.

16	0,7625	0,34	0,445	54,785
17	2,1404	0,94	0,439	53,997
18	4,0694	1,78	0,437	53,751
19	6,9786	2,86	0,409	50,307
20	9,8285	4,23	0,430	52,890
21	13,2610	5,50	0,414	50,922
22	16,9741	6,80	0,400	49,200
23	20,5546	8,00	0,389	47,847
24	26,5201	9,82	0,370	45,510

Cloroformio $CHCl^3$.

P. M. = 118,5.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
25	0,7407	0,40	0,540	63,990
26	1,6606	0,78	0,469	55,576
27	2,5980	1,13	0,435	51,547
28	4,1890	1,88	0,448	53,088
29	5,2428	2,32	0,442	52,377
30	9,7801	3,58	0,366	43,371
31	11,6404	4,34	0,372	44,082
32	13,6686	5,10	0,373	44,200
33	16,4227	6,08	0,370	43,845
34	20,7207	7,58	0,365	43,252
35	26,7633	9,62	0,359	42,541

Bromuro d' etilene $C^2H^4Br^2$.

P. M. = 188.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
36	0,5900	0,20	0,338	63,544
37	1,8122	0,52	0,286	53,768
38	2,9627	0,72	0,243	45,684
39	4,1827	1,01	0,241	45,308
40	5,8047	1,48	0,254	47,752
41	7,5202	1,82	0,242	45,496
42	9,4247	2,36	0,250	47,000
43	11,8806	3,66	0,308	57,904
44	13,7578	4,02	0,292	54,896
45	18,1615	5,18	0,285	53,580
46	23,8409	6,40	0,268	50,384
47	39,1251	9,64	0,246	46,248

Toluol C^7H^8.

P. M. = 92.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
48	0,4966	0,94	1,809	166,428
49	1,4651	1,84	0,914	84,088
50	2,3865	1,82	0,778	71,576
51	3,8401	2,40	0,718	66,056
52	4,6162	3,04	0,658	60,586
53	7,2997	4,39	0,601	55,212
54	10,8610	5,74	0,554	50,968
55	12,6655	6,74	0,532	48,944
56	15,7981	7,90	0,500	46,000

Paraxilene C^8H^{10}.

P. M. = 106.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
57	0,5114	0,21	0,410	43,460
58	0,6352	0,34	0,535	56,710
59	1,7004	0,90	0,529	56,074
60	1,7844	0,92	0,515	54,590
61	3,4811	1,76	0,505	53,530
62	5,9129	2,78	0,470	49,820
63	10,7554	4,67	0,434	46,004
64	13,4922	5,39	0,400	42,400
65	17,6247	6,62	0,375	49,750
66	22,8357	7,31	0,320	33,920

Benzina C^6H^6.

P. M. = 78.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
67	0,5291	0,37	0,699	54,522
68	1,2051	0,86	0,713	55,614
69	2,0923	1,42	0,678	52,884
70	3,2853	2,20	0,669	52,182
71	4,2482	2,82	0,663	51.714
72	4,8223	3,22	0,667	52,026
73	7,3858	4,70	0,636	49,608
74	9,8054	6,10	0,622	48,516
75	12,3222	7,30	0,592	46,176
76	15,2494	8,78	0,575	44,850
77	19,8586	11,12	0,559	43,602

Bromoformio $CHBr^3$.

P. M. = 251,1.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
78	0,4903	0,13	0,265	66,806
79	1,2383	0,34	0,274	69,075
80	2,3071	0,58	0,251	63,277
81	3,5085	0,84	0,242	60,008
82	5,2622	1,24	0,235	59,243
83	7,4367	1,76	0,236	59,495
84	9,5524	2,25	0,235	59,243
85	18,5417	4,16	0,224	56,470
86	24,6129	5,38	0,218	54,957
87	32,0311	6,85	0,213	53,697
88	36,6421	7,82	0,213	53,697

Benzaldeide C^7H^6O.

P. M. = 106.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassomento	Abbassamento molecolare
89	0,4162	0,33	0,792	83,952
90	0,8478	0,70	0,825	87,450
91	1,7836	1,69	0,947	100,382
92	4,1776	4,46	1,067	113,102
93	6,5850	7,30	1,108	117,448
94	9,8810	11,00	1,113	117,978

Tiofene C^4H^4S.

P. M. = 84.

95	0,6563	0,44	0,670	56,280
96	1,7475	1,16	0,663	55,692
97	2,8498	1,86	0,652	54,768
98	4,3507	2,78	0,639	53,676
99	6,7711	4,28	0,632	53,088
100	9,1749	5,60	0,610	51,240
101	12,3651	7,26	0,587	49,308
102	16,6156	9,46	0,569	47,796

Ossalato d'etile $C^6H^{10}O^4$.

P. M. = 146.

103	0,5508	0,24	0,433	63,218
104	1,3778	0,54	0.403	58,838
105	2,1465	0,85	0,395	57,670
106	3,3425	1,32	0,394	57,524

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
107	4,5271	1,79	0,395	57,670
108	6,6612	2,64	0,396	57,816
109	8,1244	3,19	0,392	57,232
110	11,1449	4,40	0,394	57,524
111	14,2255	5,60	0,393	57,378
112	18,2845	7,11	0,388	56,648
113	22,8469	8,62	0,377	55,042

Bromotoluene $C^6H^4\left\langle{}^{Br}_{CH^3}\right.$.

P. M. = 171.

114	0,5484	0,19	0,346	59,166
115	1,7082	0,60	0,351	60,021
116	3,7122	1,27	0,342	58,482
117	5,1678	1,73	0,336	57,456
118	7,5785	2,43	0,321	54,891
119	12,7965	3,97	0,311	53,181

Piridina C^5H^5N.

P. M. = 79.

120	0,7718	0,54	0,699	55,221
121	1,6324	1,14	0,698	55,142
122	2,7075	1,88	0,694	54,826
123	6,0385	3,50	0,579	45,741
124	7,7098	4,63	0,600	47,400
125	9,7716	5,94	0,607	47,858

Piperidina $C^5H^{11}N$.

P. M. = 85.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
126	0,6729	0,47	0,698	59,330
127	1,3241	0,88	0,664	56,440
128	2,4297	1,62	0,666	56,610
129	3,2899	2,15	0,653	55,505
130	5,1197	3,38	0,552	46,920
131	8,0201	4,49	0,559	47,515
132	10,3483	5,74	0,554	47,090
133	13,0390	7,04	0,539	45,815
134	16,8253	8,98	0,550	46,750

Dimetilanilina $C^8H^{11}N$.

P. M. = 121.

135	0,6873	0,71	1,114	134,794
136	1,5232	1,11	0,728	88,088
137	2,5861	1,58	0,610	73,810
138	3,9826	2,215	0,556	67,276
139	5,5601	2,91	0,528	63,283
140	8,9988	4,50	0,500	60,500
141	11,8053	5,40	0,477	57,717
142	14,0265	6,465	0,460	55,660
143	18,4285	8,04	0,436	52,756
144	23,7994	9,74	0,409	49,489
145	28,6864	11,40	0,397	48,037

Chinolina C^9H^7N.

P. M. = 141.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
146	0,5868	0,865	0,622	86,262
147	2,1041	1,18	0,560	78,960
148	3,7021	1,94	0,524	78,884
149	8,5429	4,26	0,498	70,218
150	10,5279	5,12	0,467	65,847
151	13,7905	6,42	0,465	65,565
152	17,6517	8,04	0,455	64,155
153	22,4071	9,89	0,445	62,745

Paratoluidina C^7H^9N.

P. M. = 107.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
154	0,5488	0,34	0,625	66,875
155	1,4892	0,90	0,625	66,875
156	3,3163	1,96	0,591	63,237
157	7,6076	4,52	0,594	63,558
158	13,1880	7,92	0,603	64,521

Ortotoluidina C^7H^9N.

P. M. = 107.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
159	0,2064	0,15	0,726	77,682
160	0,8247	0,48	0,508	54,356
161	1,7662	0,85	0,481	51,467

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
162	2,6732	1,27	0,475	50,825
163	3,8644	1,81	0,468	50,076
164	5,0383	2,33	0,462	49,484
165	6,2793	2,82	0,449	48,043
166	9,6454	4,44	0,460	49,220
167	12,0073	5,45	0,453	48,471
168	15,2188	6,76	0,444	47,508
169	18,9482	8,17	0,431	46,117

Coniina $C^8H^{17}N$.

P. M. = 127.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
170	0,3844	0,23	0,598	75,946
171	0,8660	0,44	0,508	64.516
172	1,3610	0,72	0,529	67,183
173	2,1395	1,10	0,514	65,278
174	3,0233	1,51	0,466	59,182
175	3,8777	1,84	0,474	60,198
176	4,7477	2,16	0,454	57,658
177	5,8262	2,62	0,449	57,023
178	6,6261	2,90	0,437	55,499
179	9,5638	3,98	0,416	52,832
180	11,2778	4,56	0,404	51,308
181	13,1110	5,12	0,390	49,530
182	15,2739	5,96	0,390	49,530
183	18,3924	6,77	0,368	46,736
184	21,0453	7,52	0,357	45,339
185	29,2601	9,75	0,333	42,291

Acido valerianico $C^5H^{10}O^2$.

P. M. = 102.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
186	0,2804	0,16	0,570	58,140
187	0,5813	0,32	0,602	61,404
188	0,9751	0,56	0,574	58,548
189	1,5756	0,89	0,564	57,528
190	2,3064	1,32	0,572	58,344
191	3,0791	1,70	0,552	56,304
192	3,8368	2,08	0,542	55,284
193	4,5652	2,48	0,543	55,386
194	7,5874	4,06	0,538	54,876
195	9,0196	4,72	0,528	53,846
196	10,4112	5,24	0,503	51,306
197	15,1820	7,10	0,467	47,634

Acido isobutirrico $C^4H^8O^2$.

P. M. = 88.

198	0,5127	0,35	0,682	60,016
199	0,9874	0,70	0,709	62,392
200	1,0655	0,75	0,703	61,864

Fenol $C^6H^5 . OH$.

P. M. = 94.

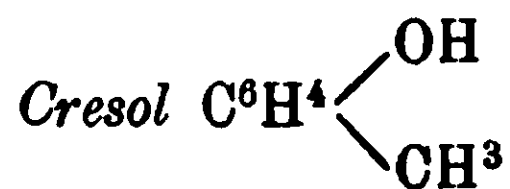
201	0,4317	0,32	0,741	69,664
202	1,0211	0,71	0,695	65,330

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
203	1,2518	0,92	0,734	68,996
204	2,0066	1,34	0,667	62,698
205	2,4211	1,58	0,652	61,288
206	3,2526	2,12	0,651	61,194
207	10,8419	6,04	0,553	51,982

Carvacrol $C^{10}H^{14}O$

P. M. = 150.

208	0,5259	0,24	0,456	68,400
209	1,4659	0,59	0,402	60,300
210	2,6690	1,05	0,393	58,950
211	3,9136	1,54	0,393	58,950
212	4,9468	1,90	0,383	57,450
213	6,2166	2,44	0,392	58,800
214	7,0691	2,69	0,380	57,000
215	10,2037	3,85	0,377	56,550
216	12,3687	4,62	0,373	55,950
217	15,2656	5.62	0,368	55,200
218	19,0884	6,98	0,365	54,750
219	24,6455	7,26	0,294	44,100

Cresol $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH^3 \end{cases}$

P. M. = 108.

220	0,4133	0,26	0,629	67,932
221	1,4203	0,83	0,584	63,072

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
222	2,6783	1,58	0,589	63,612
223	4,4040	2,50	0,544	58,752
224	7,6462	4,29	0,561	60,585
225	10,3501	5,90	0,571	61,560
226	13,1181	7,66	0,583	62,964

Timol $C^{10}H^{14}O$.

P. M. = 150.

227	0,5560	0,26	0,467	70,050
228	1,4842	0,61	0,410	61,500
229	2,9342	1,165	0,397	59,550
230	4,4367	1,70	0,383	57,450
231	5,2405	2,06	0,393	58,950
232	10,6545	3,42	0,320	48,000
233	12,9574	4,31	0,332	49,800
234	16,3528	5,50	0,336	50,200

Alcool metilico CH^4O.

P. M. = 32.

235	0,4290	0,72	1,678	53,696
236	1,0493	1,74	1,658	53,056
237	1,7547	2,74	1,561	49,952
238	3.5700	5,16	1,445	46,240
239	4,5509	6,22	1,465	43,648
240	5,7063	7,70	1,349	43,168
241	7,9772	10,04	1,258	40,256

Alcool etilico C^2H^6O.

P. M. = 46.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
242	0,3773	0,42	1,113	51,198
243	0,7436	0,84	1,129	51,934
244	1,2470	1,42	1,138	52,348
245	1,9197	2,14	1,114	51,244
246	2,9026	3,10	1,068	49,128
247	4,4478	4,62	1,038	47,748
248	5,6488	5,54	0,980	45,080
249	7,5501	7,06	0,935	43,010
250	9,7736	8,64	0,884	40,664
251	12,6771	10,45	0,824	37,904

Alcool caprilico $C^8H^{18}O$.

P. M. = 130.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
252	0,4856	0.63	1,297	168,610
253	1,3268	1,03	0,776	100,880
254	2,7447	1,60	0,582	75,660
255	3,9480	2,08	0,526	68,380
256	5,2997	2,52	0,475	61,750

Alcool benzilico C^7H^8O.

P. M. = 108.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
257	0,7428	0,40	0,538	58,104
258	2,4724	1,26	0,509	54,972
259	3,9558	2,02	0,510	55,080
260	7,6046	3,30	0,433	46,764
261	9,7829	4,42	0,451	48,708
262	16,5955	6,62	0,398	42,984
263	19,2355	8,80	0,457	49,356

Alcool isobutilico $C^4H^{10}O$.

P. M. = 74.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
264	0,4468	0,38	0,850	62,900
265	1,2511	0,96	0,767	56,758
266	2,0508	1,53	0,746	55,204
267	2,8437	2,08	0,731	54,094
268	3,5082	2,48	0,706	52,244
269	5,2589	3,60	0,684	50,616
270	6,8240	4,52	0,662	48,988
271	8,8267	5,52	0,625	46,250
272	11,7048	6,72	0,574	42,476
273	17,4129	8,94	0,513	37,962

Etere bietilico della glicerina $C^7H^{16}O^3$.

P. M. = 148.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
274	0,3134	0,15	0,478	70,744
275	0,9159	0,42	0,458	67,784
276	1,6789	0,72	0,428	63,344
277	2,4316	1,03	0,423	62,604
278	3,4473	1,46	0,423	62,604
279	4,6832	2,00	0,427	63,196
280	5,9219	2,47	0,417	61,716
281	9,5968	3,80	0,395	58,460
282	13,9266	5,42	0,389	57,572

Dai valori ottenuti risulta che l'anilina ha un comportamento

alquanto differente da quello della dimetilanilina, poichè, mentre questa si avvicina molto agli idrocarburi e loro derivati nitrati ed alogenati, l'anilina al contrario ha un comportamento simile ai solventi acidi.

Difatti come nell'acido acetico le sostanze di varia funzione chimica conducono tutte allo stesso valore per la depressione molecolare, così anche nell'anilina tanto le sostanze ossidrilate come quelle senza ossidrile, manifestano un comportamento sensibilmente eguale.

Si noti inoltre che l'analogia di comportamento si estende anche a concentrazioni notevoli ad eccezione di alcuni alcooli inferiori, metilico, etilico, isobutilico i quali a concentrazione un po' forte sembra che tendano a deviare dalla legge in modo un po' più marcato delle altre sostanze.

Dobbiamo infine far rilevare le anomalie presentate dal bibromuro d'etilene dovute certamente al fatto che questa sostanza reagisce col solvente, e quelle presentate dalla benzaldeide con la quale l'abbassamento è molto superiore a quello normale e va gradatamente crescendo con l'aumentare della concentrazione.

Casi simili sono stati notati in altri solventi come nel fenol e bromoformio.

Scegliendo le sostanze avente comportamento più regolare si hanno per la depressione molecolare le medie seguenti:

Coniina (2, 4, 5, 6, 7)	61,2
P-toluidina (3. 4, 5)	63,3
Dimetilanilina (5, 6)	61,8
Piridina (1, 2, 3)	55.06
Ossalato d'etile (2, 3, 4, 5, 6)	57,9
Tiofene (2, 3, 4)	54,3
Bromoformio (3, 4, 5)	60,7
Benzina (2, 3, 4)	53,5
Etere bietilico della glicerina (4, 7)	62,1
Carvacrol (2, 3, 5)	58,9
Acido valerianico (3, 4, 5, 6)	57,6
Media	58,67

Non essendo noto il calore latente di fusione dell'anilina non

abbiamo potuto calcolare con la formola di van't Hoff la costante dell'abbassamento molecolare e noi crediamo poter adottare il numero 58,7 tanto più che si discosta molto poco da quello calcolato con la regola di Raoult e che corrisponde a 57,66.

La dimetilanilina in crioscopia;

di G. AMPOLA e C. RIMATORI.

(Giunta il 20 settembre 1896).

Quali solventi negli studi crioscopici souo state sperimentate molte sostanze di funzicne chimica assai diversa, ma per le basi, se si eccettuano poche esperienze eseguite da Eykmann con la naftilammina, la difenilammina e la paratoluidina [1] e talune con l'anilina intorno alla quale ritorneremo prossimamente, non è conosciuto altro. A colmare tale lacuna abbiamo intrapreso lo studio del comportamento come solventi di diverse basi organiche, ed in questa prima Nota riferiamo i risultati ottenuti con la dimetilanilina. La dimetilanilina da noi adoperata ci fu fornita dalla Casa Kahlbaum di Berlino e l'abbiamo purificata distillandola a pressione ridotta e cristallizzandola frazionatamente. Il suo punto di congelazione era 1°,96 e si mantenne tale durante le nostre esperienze.

I. Sostrnze varie.

Benzina C^6H^6. P. M. = 78.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassameuto molecolare	Peso molecolare
1	0,6778	0,54	0,796	62,088	72,8
2	1,4811	1,09	0,735	57,330	78,8
3	3,2580	2,34	0,718	56,004	80,7

[1] Zeits. f. phy. Ch. t. IV, pag. 497.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
4	4,5624	3,22	0,705	54,990	82,2
5	6,1791	4.24	0,686	53,508	84,5
6	7,6324	5,30	0,694	54,132	83,5
7	9,3529	6,37	0,681	53,118	
8	11,9463	7,91	0,662	51,636	
9	15,1972	9,79	0,644	50,232	
10	19,0119	12,09	0.635	49.530	
11	23,2631	14,15	0,600	46,800	
12	28,1709	16,45	0,587	45,786	98,8

Tiofene C^4H^4S.

P. M. = 84.

13	0,7706	0,56	0,726	60,984	79,8
14	1,5821	1,14	0,720	60,480	80,5
15	2,9034	2.04	0,702	58,968	82,6
16	4,1162	2,77	0,672	56,448	86,3
17	5,6815	3,76	0,661	55,524	87,7
18	6,8813	4,50	0,653	54,852	
19	8,4704	5,43	0,641	53,844	
20	10,1163	6,36	0,628	52,752	
21	12,0510	7,54	0,625	52,50	
22	14,4357	8,87	0,614	51,576	
23	17,1719	10,30	0,599	50,316	
24	26,8313	15,28	0,569	47,796	101,9

Toluol C^7H^8. P. M. = 92.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
25	0,5448	0,32	0,587	54,004	98,8
26	1,6291	1,02	0,626	57,592	92,6
27	3,7022	2,26	0.610	56,120	9[illegible],08
28	5,9158	3,[illegible]2	0,595	54,740	97,4
29	8,5262	4,96	0,581	53,452	
30	10,7517	6,11	0.568	52,252	
31	12,9138	7,18	0,555	51,060	
32	15,0523	8,32	0,552	50,784	
33	17,3453	9,34	0,538	49,496	
34	32,0953	15,79	0,491	45,172	118,1

Benzaldeide C^7H^6O.

P. M. = 106.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
35	1,1891	0,66	0,555	58,830	104,5
36	2,6666	1,44	0,540	57,240	107,4
37	4,7422	2,53	0,533	56.498	108,8
38	6,7251	3,54	0,526	55,756	110,2
39	8,8231	4,57	0,517	54,802	
40	10,9222	5,58	0,510	54,060	
41	12,9122	6,51	0,504	53,424	
42	16,06[illegible]9	7,94	0,494	52,864	
43	19,3185	9,44	0,488	51,728	
44	21,3880	10,44	0,488	51,728	
45	29,2044	13,85	0,474	50,244	122,3

Paraxilene $C^6H^4 . (CH^3)^2$. P. M. = 106.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
46	0.5518	0,325	0,589	62,434	98,4
47	1,6677	0,90	0,589	57,134	107,6
48	2,9057	1,56	0,536	56,816	108,2
49	4,5689	2,44	0,534	56,604	108,6
50	6,0611	3,17	0,523	55,438	110,8
51	7,9976	4,135	0,517	54,802	
52	10,4384	5,24	0,501	53.106	
53	12,8688	6,30	0,489	51,834	
54	14,6365	6,99	0,477	50,562	
55	16,6424	7,92	0,475	50,350	
56	18,5416	8,87	0,478	50,668	
57	21,2058	9,71	5,457	48,442	
58	22,9286	10,34	0,450	47,700	
59	28,6602	12,59	0,439	46,534	132,1

Cloroformio $CHCl^3$. P. M. = 119,5.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
60	0,5407	0,25	0,462	55,209	125,5
61	1,1511	0,56	0,486	58,077	119,7
62	2,4576	1,18	0,480	57,360	120,8
63	4,1555	1,985	0,477	57,001	121,5
64	6,2902	3,00	0,476	56,8[illegible]2	121,8
65	8,5340	3,99	0,467	55,306	
66	10,0624	4,66	0,463	55,328	
67	11,8127	5,46	0,462	55,209	
68	14,0333	6,47	0,461	55,089	
69	16,1701	7,40	0,457	54,611	
70	18,3946	8,36	0,454	54,263	
71	21,8177	9,42	0,431	51,504	134,5

Nitrobenzina $C^6H^5NO^2$. P. M. = 123.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
72	0,2768	0,16	0,578	71,094	100,3
73	0,9991	0,49	0,490	60,270	118,3
74	2,2058	1,04	0,471	57,933	123,1
75	3,9086	1,84	0,470	57,810	123,4
76	5,6612	2,68	0,473	58.179	122,6
77	8,2043	3,78	0,460	56,580	
78	10,7 05	4,91	0,455	55,965	
79	13,3801	6,02	0,449	55,227	
80	16,9672	7,45	0,439	53,997	
81	20,6595	9,08	0,439	53,997	
82	31,0940	13,02	0,418	51,414	136,3

Veratrol $C^6H^4 . (OCH^3)^2$. P. M. = 138.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
83	0,8535	0.40	0,468	64,584	123,9
84	2,2700	1,00	0,440	60,720	131.8
85	3,3723	2,09	0,539	74,382	
86	5,9885	2,47	0,412	56.856	140,7
87	8,1399	3,28	0,402	55,476	
88	10,8736	4,29	0,394	54.372	
89	13,6478	5,28	0,386	53,268	148,2
90	16,9486	6,40	0,377	52,026	
91	20,2709	7,56	0,372	51.336	
92	24,5545	8,88	0,361	49,818	
93	28,2126	10,48	0,358	49,404	
94	35,2273	12,46	0,353	48,714	164,3

Ossalato d'etile $C^6H^{10}O^4$.

P. M. = 146.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
95	1,7345	1,145	0,660	96,360	
96	3,3413	1,77	0,529	77,234	
97	5,3260	2,51	0,471	68,766	
98	7,3456	3,21	0,437	63,802	
99	10,4715	4,24	0,404	58,984	143,5
100	12,9873	5,18	0,398	58,108	145,7
101	16,9747	6,42	0,379	55,334	
102	20,1207	7,28	0,361	52,706	
103	24,7321	8,72	0,352	51,398	
104	29,2547	9,80	0.334	48,764	
105	33,8840	11,14	0,328	47,888	176,8

Bromobenzina C^6H^5Br.

P. M. = 157.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
106	0,5758	0,215	0,373	58,561	155,4
107	1,6941	0,64	0,377	59,189	153,8
108	3,0410	1,10	0,361	56,677	160,6
109	4.5331	1,64	0,361	56,677	160,6
110	6.3250	2,27	0,358	56,206	162,01
111	8,6616	3.08	0,355	55,735	
112	11,3754	3,92	0.344	54,008	
113	15,9175	5,52	0,346	54,322	
114	19,8906	6,79	0,341	53,537	
115	23,5529	7,88	0.334	52,438	
116	32,6273	10,88	0,333	52,281	174,10

Bromotoluene C^7H^7Br. P. M. = 171.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
117	0,6080	0,23	0,378	64,638	150,7
118	2,7378	0,94	0,343	58,653	169,09
119	4,8088	1,62	0,336	57,456	172,6
120	7,4810	2,54	0,339	57,969	171,09
121	10,2979	3,52	0,341	58,811	
122	12,7590	4,31	0,337	57,627	
123	14,9877	5,00	0,331	57,114	
124	18,5193	6,00	0,323	55,283	
125	26,6162	8,86	0,332	56,772	174,6

Bromuro d' etilene $C^2H^4Br^2$.

P. M. = 188.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
126	0,6771	0,22	0,325	61,100	179,4
127	1,7918	0,57	0,318	59,784	182,3
128	3,8186	1,09	0,285	53,580	203,5
129	5,38[illegible]9	1,66	0,308	57,804	188,3
130	7,5721	2,36	0,311	58,4[illegible]8	186,4
131	9,5711	2,98	0,311	58,468	186,4
132	11,8935	3,64	0,306	57,528	
133	14,3974	4,36	0,302	56,776	
134	16,7756	5,02	0,298	56,024	
135	19,3004	5,72	0,296	55,648	
136	21,6973	6,34	0,246	46,248	
137	25,1052	7,48	0,297	55,836	
138	28,9705	8,49	0,293	55,084	
139	33,8735	9,60	0,283	53,204	204,9

Bromoformio $CHBr^3$. P. M. = 253

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
140	1,1591	0,29	0,250	63,250	232
141	2,3987	0,60	0,250	63,250	
142	4,4822	1,06	0,236	59,708	
143	6,1670	1,46	0,236	59,708	
144	8,7804	2,09	0,238	60,214	
145	12,4514	2,90	0,232	58,696	250
146	16,9115	3,94	0,232	58,696	250
147	21.1124	4,82	0,228	57,684	254,8
148	26,8130	6,23	0,232	58,696	
149	34,2629	7,86	0,229	57,937	
150	40,3887	9,12	0,225	56,925	
151	46,6552	11,00	0,235	59,455	246,8

II. Alcooli.

Alcool metilico CH^4O. P. M. = 32.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
152	0,4369	0,63	1,444	46,112	40,1
153	1,1837	1,40	1,182	37,824	
154	2,2466	2,12	0,943	30,176	
155	3,5228	2,70	0,766	24,512	
156	4,7285	3,085	0,652	20,864	
157	5,7400	3,36	0,585	18,720	
158	6,8849	3,62	0,525	16,800	
159	8,7167	3,94	0,452	14.464	
160	11,5242	4,39	0,380	12,160	
161	17,3273	4,98	0,287	9,184	
162	26,4231	5,56	0,210	6,720	
163	45,1621	6,365	0,140	4,480	414,2

Alcool isobutilico $C^4H^{10}O$. P. M. = 74.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
164	0,4576	0,36	0,786	58,164	73,7
165	1,1991	0,82	0,683	50,542	
166	1,9495	1,20	0,615	45,510	
167	2,6898	1,52	0,565	41,810	
168	3,9600	1,98	0,500	37,000	
169	5,3442	2,40	0,449	33,226	
170	7,9743	2,98	0,373	27,602	
171	12,0429	3,70	0,307	22,718	
172	15,9375	4,24	0,266	19,684	
173	20,5304	4,70	0,228	16,872	
174	26,4965	5,29	0,199	14,726	
175	33,4201	5,78	0,172	12,728	
176	39,5580	6,12	0,154	11,396	
177	45,7847	6,44	0,140	10,360	416,2

Trimetilcarbinol $C^4H^{10}O$. P. M. = 74.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
178	0,3420	0,20	0,584	43,216	99,3
179	0,9534	0,65	0,681	50,394	
180	1,9341	1,17	0,604	44,696	
181	3,0717	1,68	0,546	40,404	
182	5,4531	2,52	0,462	34,188	
183	7,3252	3,03	0,413	30,562	
184	9,5571	3,52	0,368	27,232	
185	13,9253	4,36	0,313	23,162	
186	23,8571	5,70	0,238	17,612	
187	35,9346	6,30	0,175	12,950	
188	46,9156	6,42	0,136	10,064	426,4

Alcool benzilico C^7H^8O. P. M. = 108.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamnnto termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
189	0,6900	0,36	0,521	56,260	111,1
190	1,8824	0,88	0,467	50,436	
191	4,1005	1,74	0,424	45,792	
192	6,9815	2,64	0,378	40,824	
193	9,6211	3,355	0,348	37,584	
194	13,5760	4,28	0.315	34,020	
195	17,3074	5,06	0,292	81,536	
196	21,9481	5,94	0,270	29,160	
197	27,4477	6,98	0,254	27,432	
198	34,9599	8,22	0,235	25,380	
199	41,1066	9,56	0,232	25,056	250

Alcool caprilico $C^8H^{18}O$. P. M. = 130.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamnnto termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
200	0,4682	0,26	0,555	72,150	104,5
201	1,3222	0,655	0,495	64,350	
202	2,6539	1,14	0,429	55,770	
203	4,1681	1,66	0,398	51,740	
204	5,8522	2,17	0,370	48,100	
205	8,1277	2,82	0,346	44,980	
206	10,7222	3,46	0,322	41,860	
207	14,6036	4,32	0,295	38,350	
208	22,9034	6,02	0,262	34,060	
209	30,7558	7,39	0,240	31,200	
210	38,2192	8,545	0,223	28,990	
211	44,1497	9,58	0,211	27,430	274,8

Etere dietilico della glicerina $C^7H^{16}O^3$. P. M. = 148.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
212	0,5061	0,20	0,395	58,460	146,8
213	1,2123	0,44	0,362	53,576	
214	2,2820	0,79	0,346	51,208	
215	3,0177	1,03	0,341	50,468	
216	4,9509	1,61	0,325	48,100	
217	7,1293	2,04	0,286	42,328	
218	9,7370	2,59	0,265	39,220	
219	13,0644	3,24	0,248	36,704	
220	16,7522	3,865	0,230	34,040	
221	21,0140	4,58	0,217	32,116	
222	25,3932	5,25	0,206	30,488	
223	38,9396	7,15	0,138	27,084	
224	44,4381	8,02	0,180	26,640	
225	49,8530	8,73	0,175	25,900	
226	55,9307	9,44	0,168	24,864	
227	61,4144	10,12	0,164	24,272	353,6

III. Alcaloidi.

Piridina C^5H^5N. P. M. = 79.

228	1,6554	1,60	0,966	76,31	
229	3,3639	2,72	0,807	63,75	73,1
230	6,1911	4,52	0,730	57,67	79,4
231	8,7865	6,08	0,691	54,60	83,9
232	11,1032	7,47	0,672	53,08	
233	14,0979	9,11	0,646	51,03	
234	17,4233	10,81	0,620	48,98	
235	25,6461	14,26	0,555	43,84	104,5

Piperidina $C^5H^{11}N$. P. M. = 85.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
236	1,4869	0,80	0,538	45,730	
237	2,4482	1,36	0,555	47,175	
238	3,3562	1,88	0,560	47,600	
239	4,7198	2,66	0,563	47,855	102,6
240	6,4586	3,60	0,557	47,345	104,1
241	8,3720	4,56	0,544	46,240	
242	10,4981	5,56	0,529	44,965	
243	12,7477	6,69	0,524	44,540	
244	14,9872	7,63	0,509	43,265	
245	17,5096	8,78	0,501	42,585	
246	20,3331	9,81	0,482	40,970	
247	22,0227	10,66	0,484	41,140	
248	25,4703	11,82	0,464	39,440	
249	29,2338	13,00	0,444	37,740	
250	37,2818	15,72	0,421	35,785	137,7

Anilina $C^6H^5 . NH^2$. P. M. = 93.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
251	0,5912	0,35	0,592	55,056	97,9
252	1,6738	0,98	0,585	54,405	99,1
253	2,9746	1,72	0,581	54,033	99.8
254	4,3559	2,49	0,571	53,103	101,5
255	5,9441	3,36	0,560	52,080	103.3
256	10,5570	5,61	0,531	49,383	
257	13,4042	6,86	0,512	47,616	
258	16,4155	8,18	0,498	46,314	
259	19,4332	9,34	0,480	44,640	
260	22,3230	9,66	0,432	40,176	134,2

Ortotoluidina $C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \\ CH^3 \end{cases}$.

P. M. = 107.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
261	0,7690	0,46	0,598	63,986	96,9
262	2,0785	1,14	0,548	58,636	105,4
263	3,4335	1,83	0,532	56,924	109,02
264	4,8602	2,52	0,518	55,426	111,9
265	6,1924	3,16	0,513	54,891	113,06
266	8,0805	4,02	0,498	53,286	
267	9,6089	4,69	0,488	52,216	
268	12,0459	5,72	0,474	50,718	
269	14,1597	6,62	0,466	49,862	
270	18,4409	8,40	0,455	48,685	
271	24,2329	10,38	0,428	45,796	135,5

Chinolina C^9H^7N.

P. M. = 129.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
272	2,5204	1,64	0,650	83,850	
273	4,9485	2,52	0,509	65,661	
274	7,6560	3,66	0,478	61,662	121,3
275	11,0482	4,88	0,441	56,889	131,5
276	14,3402	5,99	0,410	52,890	
277	18,6731	7,505	0,401	51,729	
278	24,5546	8,40	0,342	44,118	169,5

IV. Acidi.

Acido formico CH^2O^2. P. M. = 46.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrioo	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
279	0,6820	0,64	0,938	43,148	61,8
280	2,3057	1,64	0,712	32,752	75,4
281	3,4376	2,08	0,605	27,830	
282	4,5902	2,40	0,521	23,966	111,1
283	6,2383	2,71	0,434	19,964	133,5
284	9,0818	3,00	0,330	15,180	
285	12,3242	3,26	0,264	12,144	
286	16,9684	3,56	0,209	9,614	
287	22,2210	3,90	0,175	8,050	
288	36,6946	5,44	0,148	6,808	
289	54,3942	8,52	0,156	7,176	371,7

Acido isobutirrico $C^4H^8O^2$. P. M. = 88.

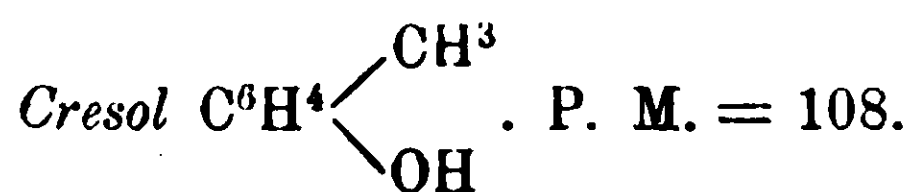
N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrioo	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
290	0,5161	0.29	0,562	49,456	103,3
291	1,3053	0,68	0,520	45,760	111,3
292	2,8353	1,41	0,496	43,648	115,8
293	5,2495	2,44	0,464	40,832	124,7
294	7,2654	3,24	0,445	39,160	
295	11,9448	4,94	0,413	36,344	
296	17,3056	6,64	0,383	33,704	148,3
297	24,9954	8,95	0,350	30,800	
298	28,8489	9,93	0,334	30,272	
299	38,5372	12,80	0,332	29,216	144,6

Acido valerianico $C^5H^{10}O^2$. P. M. = 102.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
300	0,4886	0,69	1,412	144,024	41,07
301	1,1242	1,03	0,916	93,432	
302	2,1963	1,49	0,678	69,156	
303	3,8688	2,18	0,563	57,426	103,01
304	6,2003	3,04	0,490	49,970	118,3
305	9,1003	4,02	0,441	44,982	131,5
306	12,6977	5,11	0,402	41,004	
307	23,2470	8,20	0,352	35,904	
308	27,8196	9,40	0,337	34,374	
309	33,6953	10,94	0,324	33,048	175,8

V. Fenoli.

Fenol C^6H^6O. P. M. = 94.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
310	0,4558	0,27	0,592	55,648	97,9
311	0,6875	0,39	0,567	53,298	
312	1,4647	0,82	0,559	52,546	
313	2,5261	1,40	0,554	52,076	
314	4,8854	2,62	0,536	50,384	
315	5,8919	3,18	0,539	50,666	
316	7,4800	4,01	0,536	50,384	
317	8,1695	4,34	0,531	49,914	
318	8,4653	4,44	0,524	49,256	
319	10,9329	5,55	0,507	47,658	
320	14,8[illegible]62	7,31	0,492	46,248	
321	19,4422	9,24	0,475	44,650	122,1

Cresol $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$. P. M. = 108.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
322	0,4129	0,17	0,411	44,388	141,1
323	1,3670	0,68	0,497	53,676	116,7
324	2,2547	1,14	0,505	54,510	114,8
325	3,4055	1,66	0,487	52,596	119,5
326	5,0822	2,40	0,472	50,976	122,8
327	6,7350	3,10	0,460	49,680	
328	9,3582	4,20	0,448	48,384	
329	11,5576	5,06	0,437	47,196	
330	16,1563	6,96	0,430	46,440	
331	21,6427	9,02	0,416	44,928	
332	30,1969	12,30	0,407	43,956	
333	35,1759	14,19	0,403	43,524	143,9

Timol $C^{10}H^{14}O$. P. M. = 150.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
334	0,5157	0,20	0,387	58,050	149,8
335	1,6516	0,63	0,381	57,150	
336	3,1518	1,22	0,387	58,000	149,8
337	5,2939	2,015	0,380	57,000	
338	5,4451	2,10	0,385	57,750	150,6
339	7,4102	2,79	0,376	56,400	
340	8,5724	3,28	0,382	57,300	
341	10,9192	4,11	0,376	56,400	
342	14,1370	5,22	0,369	55,350	
343	15,7345	5,58	0,354	53,100	
344	16,3180	5,98	0,366	54,900	
345	20,2292	7,61	0,376	56,400	154,2

Carvacrol $C^{10}H^{14}O$

P. M. = 150.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
346	0,4695	0,18	0,383	57,450	151,4
347	1,9366	0,76	0,392	58,800	147,9
348	3,9620	1,51	0,381	57,150	152,2
349	5,9228	3,16	0,364	54,600	159,3
350	8,3975	3,02	0,359	53,850	161,5
351	10,7922	3,88	0,359	53,850	
352	13,2314	4,72	0,356	53,400	
353	16,8280	5,92	0,351	52,650	
354	19,7228	6,88	0,348	52,200	
355	22,1505	7,61	0,343	51,450	
356	24,5466	8,32	0,338	50,700	
357	27,4617	9,30	0,338	50,700	171,5

Dalle esperienze che precedono si deduce prima di tutto che i corpi di varia funzione chimica si comportano nella dimetilunilina in modo abbastanza regolare. In generale può dirsi che la dimetilanilina come solvente ha un comportamento molto vicino a quello degli idrocarburi e dei loro prodotti di sostituzione. Ed invero :

1° L'abbassamento molecolare degli alcooli, che è molto pros simo al normale per soluzioni diluite, diminuisce rapidamente col crescere della concentrazione, tanto che per l'alcool metilico si riduce a meno di 7 per una concentrazione di circa il 26 $^0/_0$ e per lo stesso alcool benzilico scende a 25 per una soluzione al 34 $^0/_0$.

2° Il fenol ordinario ed il p–cresol danno un abbassamento inferiore al normale che diminuisce con la concentrazione, ma molto meno rapidamente che per gli alcooli. Gli altri omologhi del fenol (timol e carvacrol) può dirsi che si comportano regolarmente.

3° Per gli acidi abbiamo una notevole differenza col crescere del loro peso molecolare. L'acido formico si comporta come l'alcool metilico, ma per i suoi omologhi il fenomeno è molto meno marcato. Del resto per quanto la dimetilanilina sia una base debole, non è esclusa in questo caso la formazione di sali che alteri il fenomeno.

4° Gli alcaloidi si comportano abbastanza regolarmente.

5° Per tutte le altre sostanze (idrocarburi, etere, aldeidi) si osserva che in soluzioni diluite l'abbassamento molecolare è ordinariamente superiore al normale, e che per quelle molto concentrate può divenire notevolmente inferiore, come del resto avviene per quasi tutte le sostanze in tutti i solventi.

Scegliendo fra le nostre esperienze quelle relative a sostanze che hanno un comportamento più regolare, e limitandoci ai dati forniti da soluzioni nè molto diluite, nè molto concentrate, si hanno le seguenti medie:

Benzina (1, 2, 3, 4)	57,727
Tiofene (1, 2, 3, 4)	59,220
Toluol (2, 3)	56,856
Benzaldeide (1, 2, 3)	57,522
Paraxilene (2, 3, 4)	56,851
Cloroformio (2, 3, 4, 5)	57,327
Nitrobenzina (2, 3, 4, 5)	58,548
Veratrol (1, 2, 3)	60,720
Bromobenzina (2, 3, 4, 5, 6)	56,896
Bromotoluene (2, 3, 4)	58,026
Bromuro di etilene (2, 4, 5, 6)	58,631
Di cui la media è	58, 02

Non essendo noto il calore latente di fusione della dimetilanilina, non abbiamo potuto calcolare con la formola di van't Hoff la costante dell'abbassamento molecolare e noi crediamo che si possa adottare il numero 58.

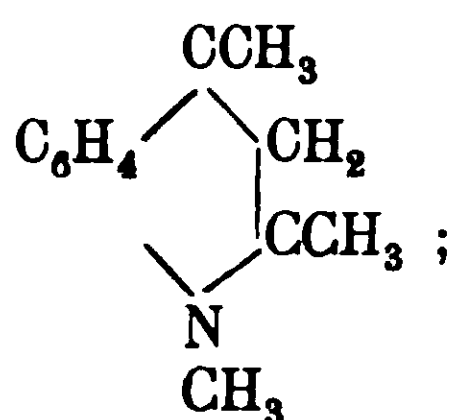
Con la regola di Raoult si calcola 75,02.

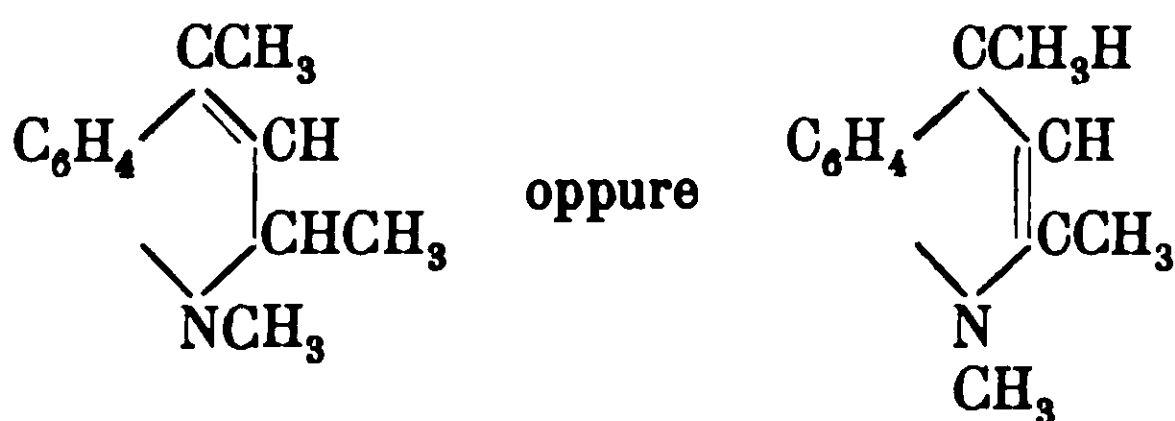
Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici;

nota di G. CIAMICIAN e A. PICCININI.

(*Giunta l'11 novembre 1896*).

È noto che l'indolo o gli indoli metilati nel nucleo pirrolico per azione del joduro di metile si trasformano in un alcaloide, al quale, in seguito alle ricerche di E. Fischer ed a quelle eseguite in questo laboratorio dal Ferratini [1], dovrebbe competere la formula schematica.

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CCH_3 \\ CH_2 \\ CCH_3 \\ N \\ CH_3 \end{array} \right. ;$$

questa formula può essere intesa in vario modo e venne interpretata attribuendo alla base indolica una delle due seguenti costituzioni:

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CCH_3 \\ CH \\ CHCH_3 \\ NCH_3 \end{array} \right. \quad \text{oppure} \quad C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CCH_3H \\ CH \\ \| \\ CCH_3 \\ N \\ CH_3 \end{array} \right.$$

Per determinare la posizione del doppio legame, noi, in principio di quest'anno, abbiamo eseguito una serie di esperienze, di cui diamo un breve cenno nella presente Nota, rimandando ad una più estesa Memoria la dettagliata esposizione delle medesime.

Sottoponendo la base indolica all' ossidazione col permanganato potassico in soluzione alcalina o col bicromato potassico in soluzione solforica, si ottiene lo stesso prodotto; un composto ossigenato della formula

$$C_{11}H_{13}NO ,$$

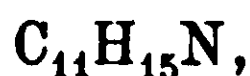
(1) Questa Gazzetta XXIV, II, pag. 190.

volatile col vapore acqueo, che, cristallizzato dall' etere petrolico, fonde a 55-56°. Questa sostanza ha deboli proprietà basiche, tanto che viene asportata dal vapore acqueo dai liquidi acidi, ma è ancora base terziaria per un metile imminico. Sebbene non si combini coll'idrossilamina, essa si comporta coll'idrogeno nascente come un chetone, addizionando una molecola d'idrogeno.

Per riduzione con alcool e sodio si ottiene dal composto ora accennato un liquido oleoso, del pari assai debolmente alcalino, che in parte si solidifica e che, cristallizzato dall'etere petrolico, fonde a 97-98°. La sua composizione corrisponde alla formula:

$$C_{11}H_{15}NO\ .$$

In quest'ultima sostanza l'ossidrile, che essa evidentemente contiene, può essere sostituito facilmente coll'idrogeno. Di fatti scaldandola con acido jodidrico, saturo a 0°, e fosforo rosso a 150° in tubo chiuso, si ottiene, assieme a *trimetilindolo*, una base, che bolle fra 226 e 236°, della formola

$$C_{11}H_{15}N,$$

il di cui *jodidrato* fonde a 181-182° ed il di cui *jodometilato* si volatilizza senza fondere a 204-205°. Quest'ultimo composto della formula

$$C_{11}H_{15}N\ .\ CH_3J$$

ha i caratteri di un joduro quaternario.

Come si vede questa base è l'omologo inferiore di quella descritta da E. Fischer, che si forma dall'alcaloide primitivo per idrogenazione:

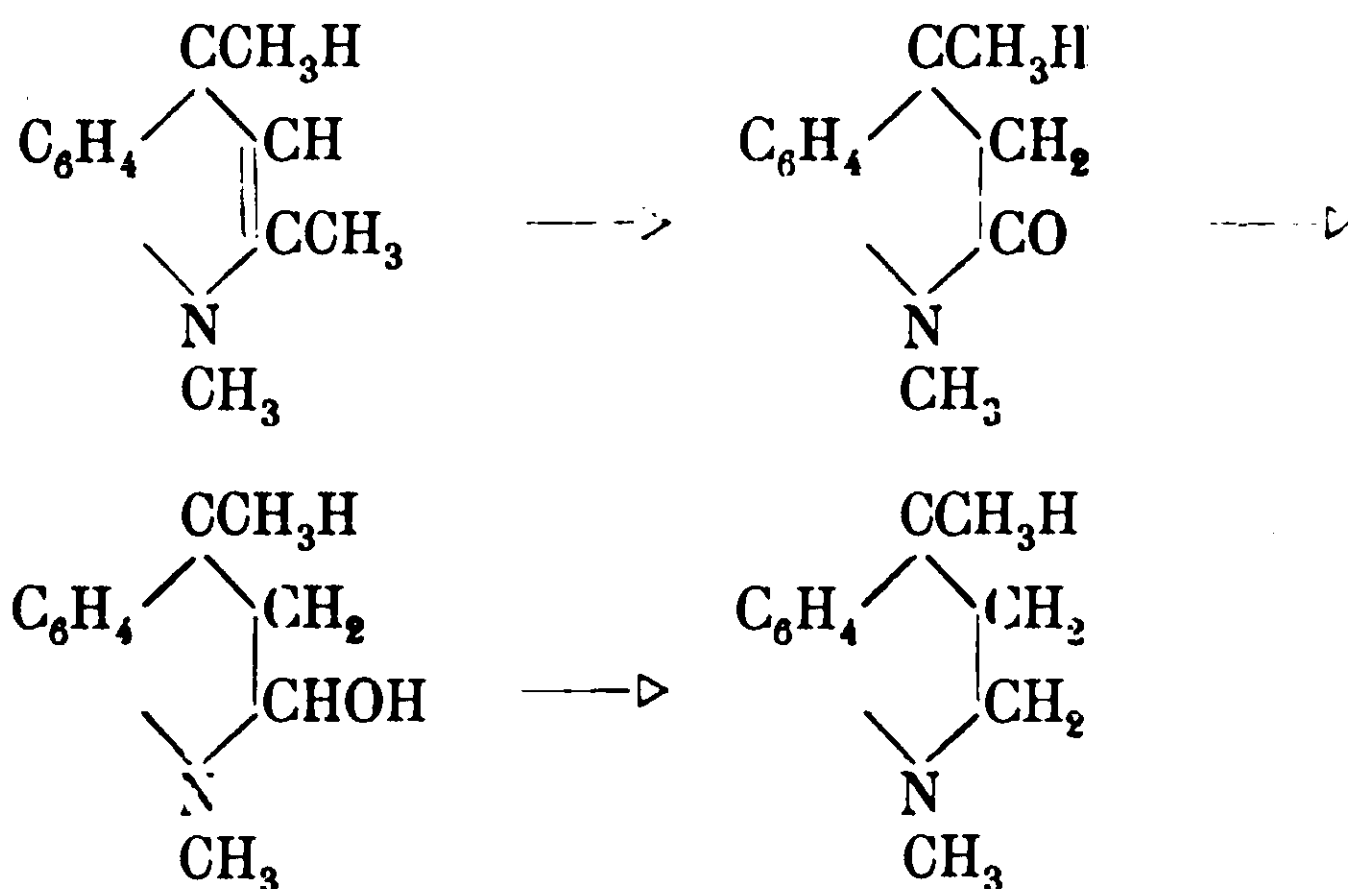
$$C_{12}H_{17}N\ ,$$

a cui corrisponde un jodometilato, che si volatilizza senza fondere a 250-251°.

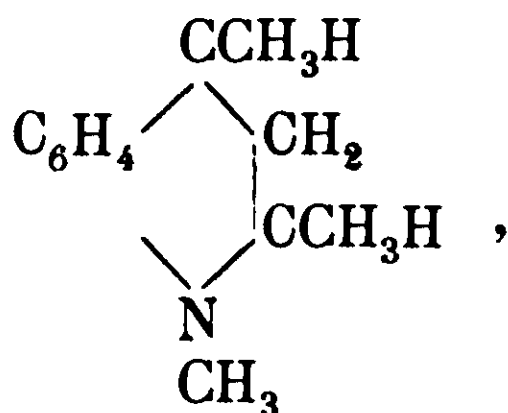
Prendendo per punto di partenza una delle due formolo suaccennate, p. es. la seconda, bisognerebbe attribuire ai composti ora

descritti la seguente costituzione :

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CCH_3H} \\ \quad\mathrm{CH} \\ \quad\| \\ \quad\mathrm{CCH_3} \\ \mathrm{N\,CH_3}\end{cases} \longrightarrow \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CCH_3H} \\ \quad\mathrm{CH_2} \\ \quad| \\ \quad\mathrm{CO} \\ \mathrm{N\,CH_3}\end{cases} \longrightarrow$$

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CCH_3H} \\ \quad\mathrm{CH_2} \\ \quad| \\ \quad\mathrm{CHOH} \\ \mathrm{N\,CH_3}\end{cases} \longrightarrow \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CCH_3H} \\ \quad\mathrm{CH_2} \\ \quad| \\ \quad\mathrm{CH_2} \\ \mathrm{N\,CH_3}\end{cases}$$

ed il prodotto finale dovrebbe essere la n-metiltetraidrolepidina, oppure la n-metiltetraidrochinaldina. I punti di ebollizione di questi due alcaloidi, che sono rispettivamente 255° e 247-248°, differiscono invece notevolmente da quello della base da noi ottenuta e si può dire che essa è diversa da entrambi.

Come si vede anche in questo caso si incontra una difficoltà analoga a quella rilevata da E. Fischer e Meyer (¹) e poi dal Ferratini (²) a proposito della base idrogenata derivante direttamente dagli indoli. L'alcaloide primitivo dà per idrogenazione una base, che dovrebbe essere identica ad una delle n-metiltetraidrodimetilchinoline e precisamente a quella della formola :

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CCH_3H} \\ \quad\mathrm{CH_2} \\ \quad| \\ \quad\mathrm{CCH_3H} \\ \mathrm{N\,CH_3}\end{cases},$$

ma invece la base che si ottiene dagli indoli ha proprietà del tutto differenti. Per spiegare questo fatto il Ferratini ha invocato una isomeria geometrica, che in questo caso non poteva apparire inverosimile, perchè il composto contiene due atomi di carbonio asim-

(¹) Berichte 23, pag. 2633.
(²) Loco citato.

metrici. Tale supposizione sembrava necessaria, dal momento che dalla corrispondente base secondaria, il Ferratini potè ottenere realmente per distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco, la $\alpha\gamma$-dimetilchinolina.

Nel nostro caso invece le difficoltà sono molto maggiori; l'alcaloide da noi ottenuto non conterrebbe che un solo atomo di carbonio asimmetrico, per cui sarebbe necessario ammettere un' isomeria geometrica di indole speciale, invocando ad es. l'asimmetria dell'azoto. Una tale ipotesi non sarebbe cosa nuova, perchè il Ladenburg [1] credette necessario applicarla a certe isomerie da lui osservate nei derivati della piperidina, ma non potrebbe nel caso attuale ritenersi sufficientemente giustificata. Inoltre poi neppure i fatti sarebbero tali da renderla indispensabile.

Se col metodo di Herzig si cerca di convertire la base da noi ottenuta nel corrispondente alcaloide secondario, il metile imminico si elimina e si arriva ad una base che distilla fra 224 e 230°, diversa perciò pel suo punto di ebollizione dalla tetraidrochinaldina e della tetraidrolepidina, il di cui cloridrato per distillazione sulla polvere di zinco, dà *$\alpha\beta$-dimetilindolo* ed una base chinolinica.

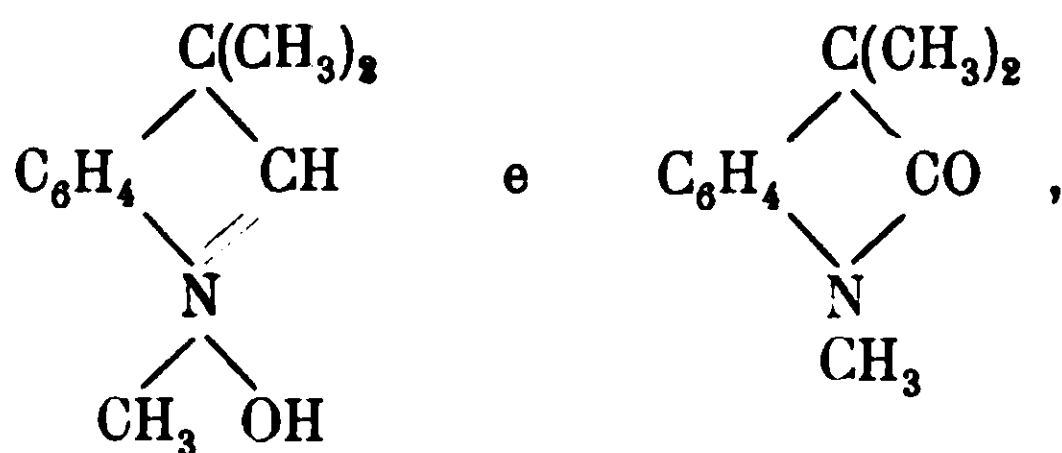
L' unica prova ritenuta decisiva per la natura chinolinica della base in questione era la formazione della $\alpha\gamma$-dimetilchinolina, per distillazione del cloridrato della base secondaria idrogenata sulla polvere di zinco. Ora, sebbene questa reazione abbia in molti casi dato risultati attendibili, pure per la sua indole pirogenica, non può essere ritenuta sempre assolutamente dimostrativa. Per queste ragioni noi abbiamo tentato di ottenere la $\alpha\gamma$-dimetilchinolina, dalla base secondaria proveniente dagli indoli, ossidandola, col metodo di Tafel, con acetato mercurico. La prova riuscì del tutto negativa; uua parte del prodotto resta inalterata e l'altra si converte in una resina; mentre invece impiegando la corrispondente tetraidrodimetilchinolina sintetica la trasformazione in $\alpha\gamma$-dimetilchinolina avviene in modo completo. Inoltre noi abbiamo trovato che mentre la base idrogenata di origine indolica dà. per ossidazione col permanganato, lo stesso composto, fusibile a 55-56°, che si ottiene, come abbiamo detto in principio, dall'alcaloide primitivo, la tetraidrotrimetilchinolina sintetica si trasforma collo stesso trattamento in altri prodotti, che noi non abbiamo per ora studiato.

[1] Berichte **26**, 854. — Vedi poi Marckwald, ibid. **29**, 1293.

Questi fatti rendono a nostro avviso assai probabile, che le basi in questione non sieno geometricamente isomere e cioè di identica costituzione, tanto più che fin ora non ci è riuscito in nessun modo di trasformare l'una nell'altra.

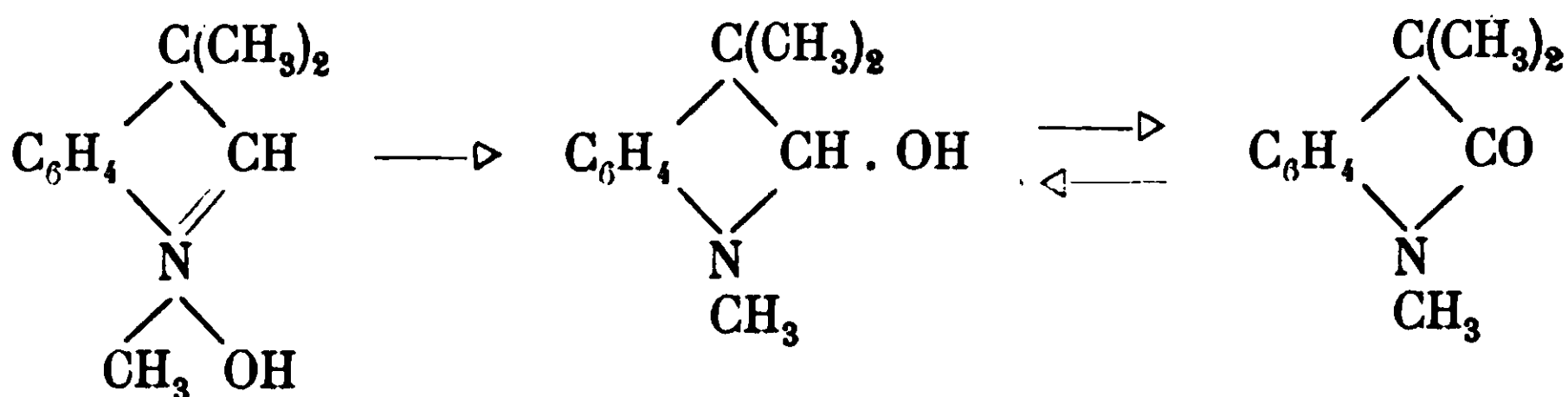
Noi eravamo giunti a questo punto coi nostri studii, quando comparve un lavoro di K. Brunner ([1]) sulla condensazione indolica della isobutilidenmetilfenilidrazina. Proseguendo le suo belle ricerche sui derivati indolici che si possono ottenere dall'aldeide isobutirrica ([2]), egli preparò per condensazione del metilfenilidrazone isobutirrico con cloruro di zinco in soluzione alcoolica un composto, che è identico a quello da noi ottenuto dal prodotto di ossidazione della base di E. Fischer per trattamento con alcool e sodio. Brunner dà il punto di fusione 95°, noi invece 97-98°. Da questa sostanza il nostro autore ebbe, per ossidazione col nitrato di argento, il prodotto, che noi preparammo direttamente ossidando la base indolica. Anche per questo corpo noi abbiamo trovato un punto di fusione un po' superiore a quello indicato dal Brunner 55-56° invece di 50°. Per togliere ogni dubbio sull'identità dei prodotti da noi ottenuti con quelli descritti dal Brunner, abbiamo preparato il derivato bromurato, $C_{11}H_{12}Br_2NO$, e quello nitrico $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, e li abbiamo trovati perfettamente corrispondenti alle indicazioni che si trovano nel lavoro citato.

In base alla loro formazione ed in seguito al loro comportamento, il Brunner attribuisce n queste sostanze la seguente costituzione:

```
        C(CH3)2                  C(CH3)2
         /  \                     /  \
     C6H4    CH      e        C6H4    CO   ,
         \  //                    \  /
          N                        N
         /  \                     CH3
      CH3    OH
```

che noi riteniamo abbastanza giustificata. Si potrebbe ammettere

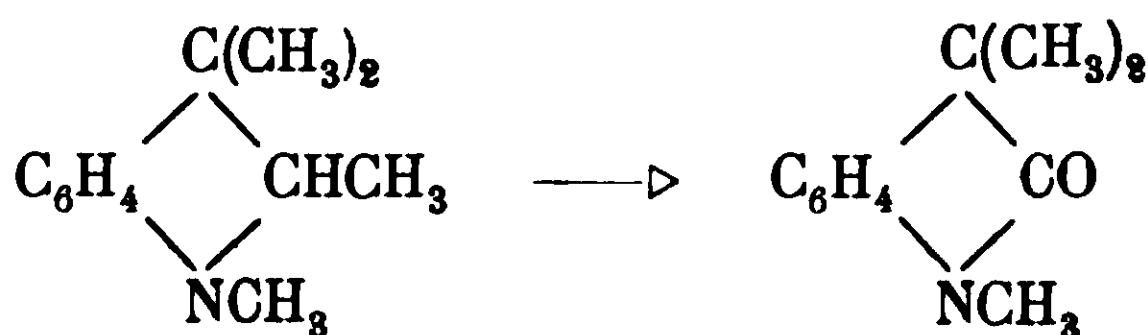
([1]) Monatshefte für Chemie, 17, pag. 253.
([2]) Ibid. 16, pag. 849.

naturalmente che il composto quaternario possa esistere anche in forma alcoolica:

$$
\begin{array}{ccc}
 & C(CH_3)_2 & \\
 & / \quad \backslash & \\
C_6H_4 & & CH \\
 & \backslash \quad /\!\!/ & \\
 & N & \\
 & / \quad \backslash & \\
 & CH_3 \quad OH &
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{ccc}
 & C(CH_3)_2 & \\
 & / \quad \backslash & \\
C_6H_4 & & CH.OH \\
 & \backslash \quad / & \\
 & N & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\rightleftarrows
\begin{array}{ccc}
 & C(CH_3)_2 & \\
 & / \quad \backslash & \\
C_6H_4 & & CO \\
 & \backslash \quad / & \\
 & N & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

massime per spiegare la sua formazione dal composto carbonilico per trattamento con alcool e sodio. La forma quaternaria serve ad intendere meglio la sua sintesi dalla isobutilidenmetilfenilidrazina e la salificazione.

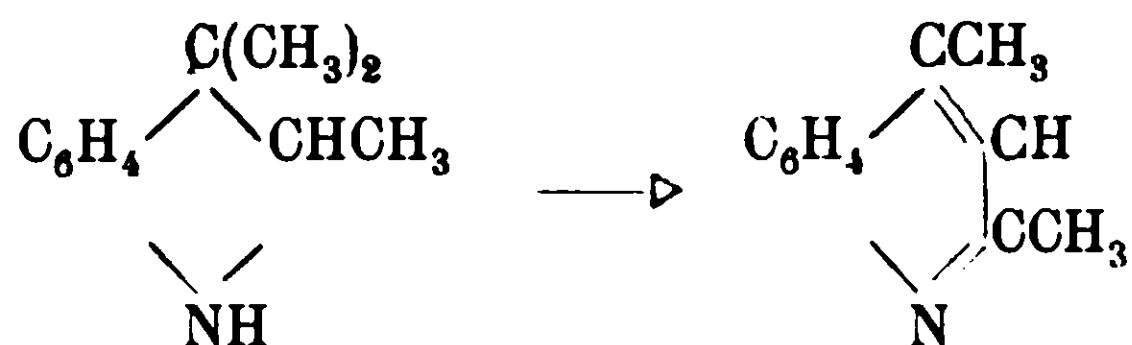
Davanti a questi nuovi fatti la formola fin qui ammessa per rappresentare la costituzione delle basi che si ottengono dagli indoli per azione dei joduri alcoolici va modificata.

Tenendo conto del comportamento della base fin qui chiamata trimetiltetraidrochinolina proveniente dagli indoli, nell'ossidazione, apparisce assai poco probabile che un simile derivato chinolinico venga in questo modo trasformato in trimetilindolinone e si è invogliati ad ammettere che la detta base invece di una tetraidrochinolina sia piuttosto un derivato d'un diidroindolo o indolina [1]:

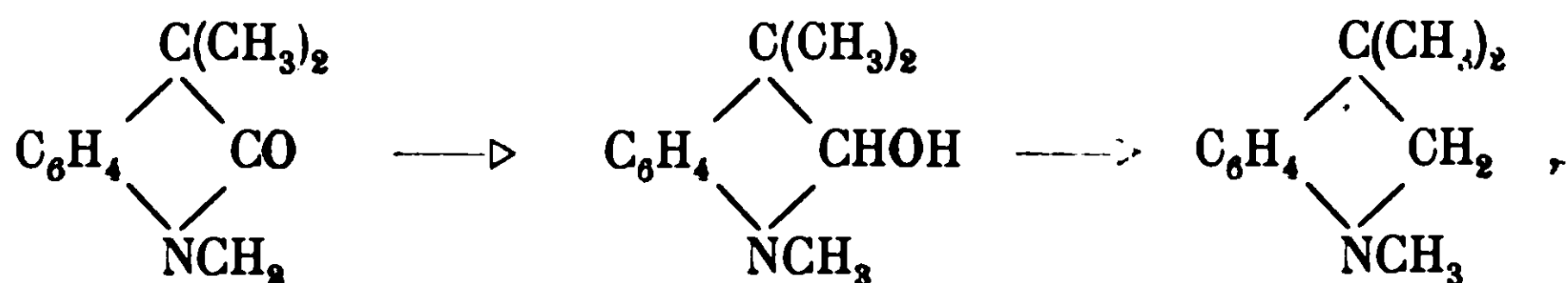
$$
\begin{array}{ccc}
 & C(CH_3)_2 & \\
 & / \quad \backslash & \\
C_6H_4 & & CHCH_3 \\
 & \backslash \quad / & \\
 & NCH_3 &
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{ccc}
 & C(CH_3)_2 & \\
 & / \quad \backslash & \\
C_6H_4 & & CO \\
 & \backslash \quad / & \\
 & NCH_3 &
\end{array}
$$

Le tetraidrochinoline sono omologhi nel nucleo dei diidroindoli o indoline e perciò si comprende benissimo, che nel loro comportamento chimico si riscontri molta somiglianza. Dall'altra parte ritenendo che la base idrogenata proveniente dagli indoli sia una tetrametilindolina, diventa evidente l'impossibilità di identificarla con una delle tetraidrotrimetilchinoline. Resterebbe è vero a spiegarsi la trasformazione della trimetilindolina in $\alpha\gamma$-dimetilchinolina

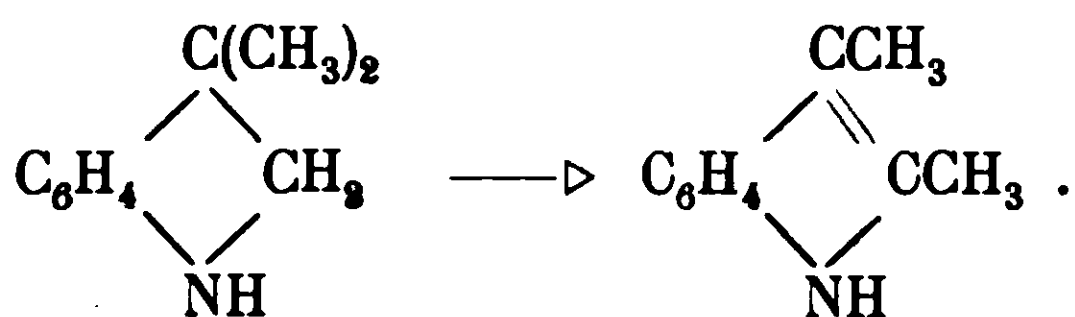
[1] Per la nomennlatura vedi la citata nota di Brunner: Monatshefte für Chemie, **17**, pag. 274.

eseguita da Ferratini per distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C(CH_3)_2\\ \\ NH\end{array}\right\rangle CHCH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CCH_3\\ \\ N\end{array}\right\rangle \begin{array}{l}CH\\ |\\ CCH_3\end{array}$$

Ma qui si potrebbe invocare la trasformazione piridica dell'anello pirrolico e ricordare che assieme alla $\alpha\gamma$-dimetilchinolina si forma pure $\alpha\beta$-dimetilindolo.

La base da noi ottenuta dal composto ossidrilico per riduzione con acido jodidrico e fosforo, che noi ci aspettevamo essere una dimetiltetraidrochinolina, sarebbe invece naturalmente la trimetilindolina:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C(CH_3)_2\\ \\ NCH_3\end{array}\right\rangle CO \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C(CH_3)_2\\ \\ NCH_3\end{array}\right\rangle CHOH \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C(CH_3)_2\\ \\ NCH_3\end{array}\right\rangle CH_2 ,$$

dalla quale col metodo di Herzig si ottiene la corrispondente dimetilindolina, il di cui cloridrato per distillazione sulla polvere di zinco dà, oltre ad una base chinolinica, $\alpha\beta$-dimetilindolo:

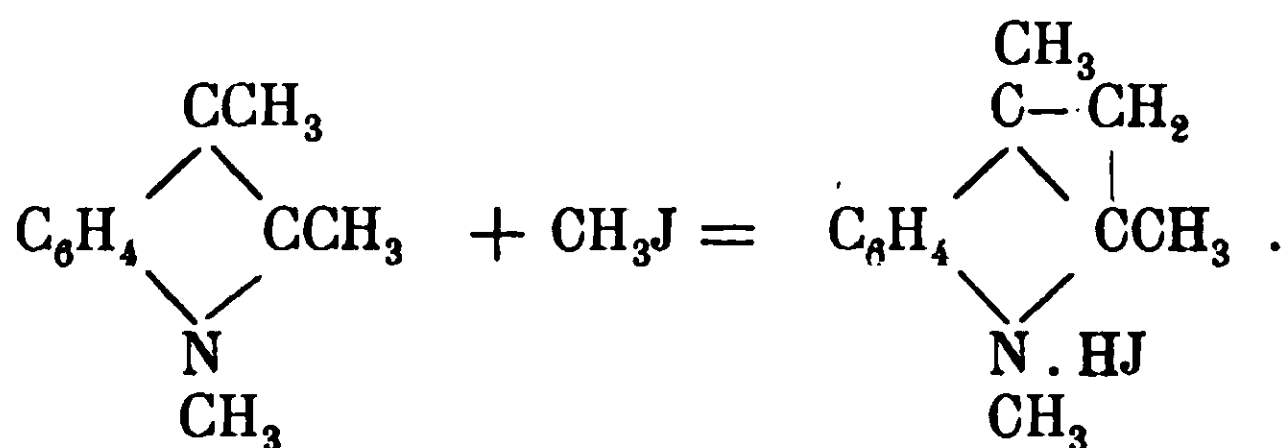
$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C(CH_3)_2\\ \\ NH\end{array}\right\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CCH_3\\ \\ NH\end{array}\right\rangle CCH_3 .$$

A questo proposito è da notarsi, che il composto ossidrilico stesso si trasforma in trimetilindolo colla massima facilità; come osservò il Brunner e come noi potemmo confermare, basta l'ebollizione con acido cloridrico concentrato. Per questa ragione, riducendo il composto ossidrilico con acido jodidrico si ottiene assieme alla trimetilindolina, sempre anche trimetilindolo.

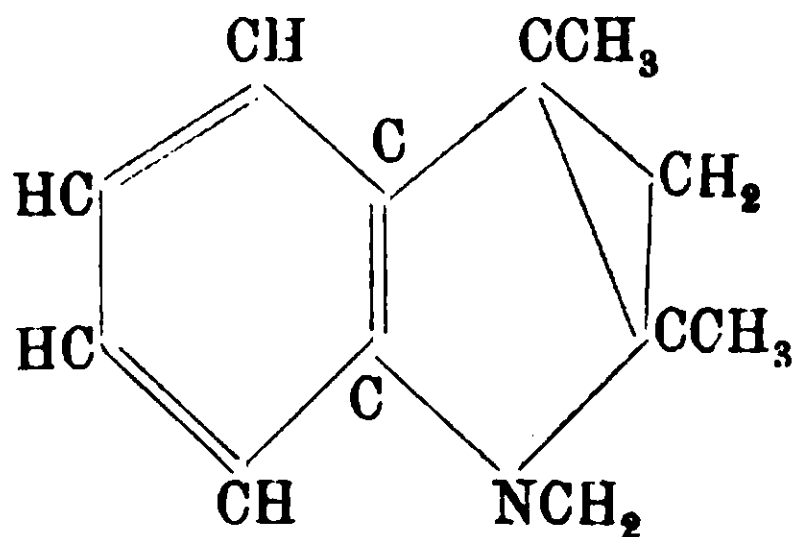
Accettando questa interpretazione della natura chimica dei composti in questione, resta naturalmente a risolvere l'altro problema non meno importante, cioè quello della struttura della base pri-

mitiva, che si forma per azione del joduro metilico sugli indoli.

Questa base, che fin ora venne considerata come una trimetildiidrochinolina, si forma dal trimetilindolo per azione del joduro metilico, per addizione del gruppo metilenico, CH_2.

Ora, tenendo conto di tutti i fatti qui esposti, si potrebbe supporre, che la base, senza essere una diidrochinolina nel senso delle formole fin qui usate, corrisponda allo schema citato in principio di questa Nota, ammettendo che in luogo di un doppio legame essa contenga un anello trimetilenico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCH_3\\ \quad CCH_3\\ N\\ CH_3\end{matrix}\right. + CH_3J = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ C-CH_2\\ \quad CCH_3\\ N.HJ\\ CH_3\end{matrix}\right. .$$

Tutte queste considerazioni noi le esponiamo qui con la *massima riserva*, perchè, come si vede, il problema presenta singolari difficoltà, e perchè i fatti finora noti non permettono ancora una definitiva soluzione del medesimo. Però già ora crediamo di poter fare osservare che la formola enunciata in via d'ipotesi, la quale naturalmente non è altro che la seguente:

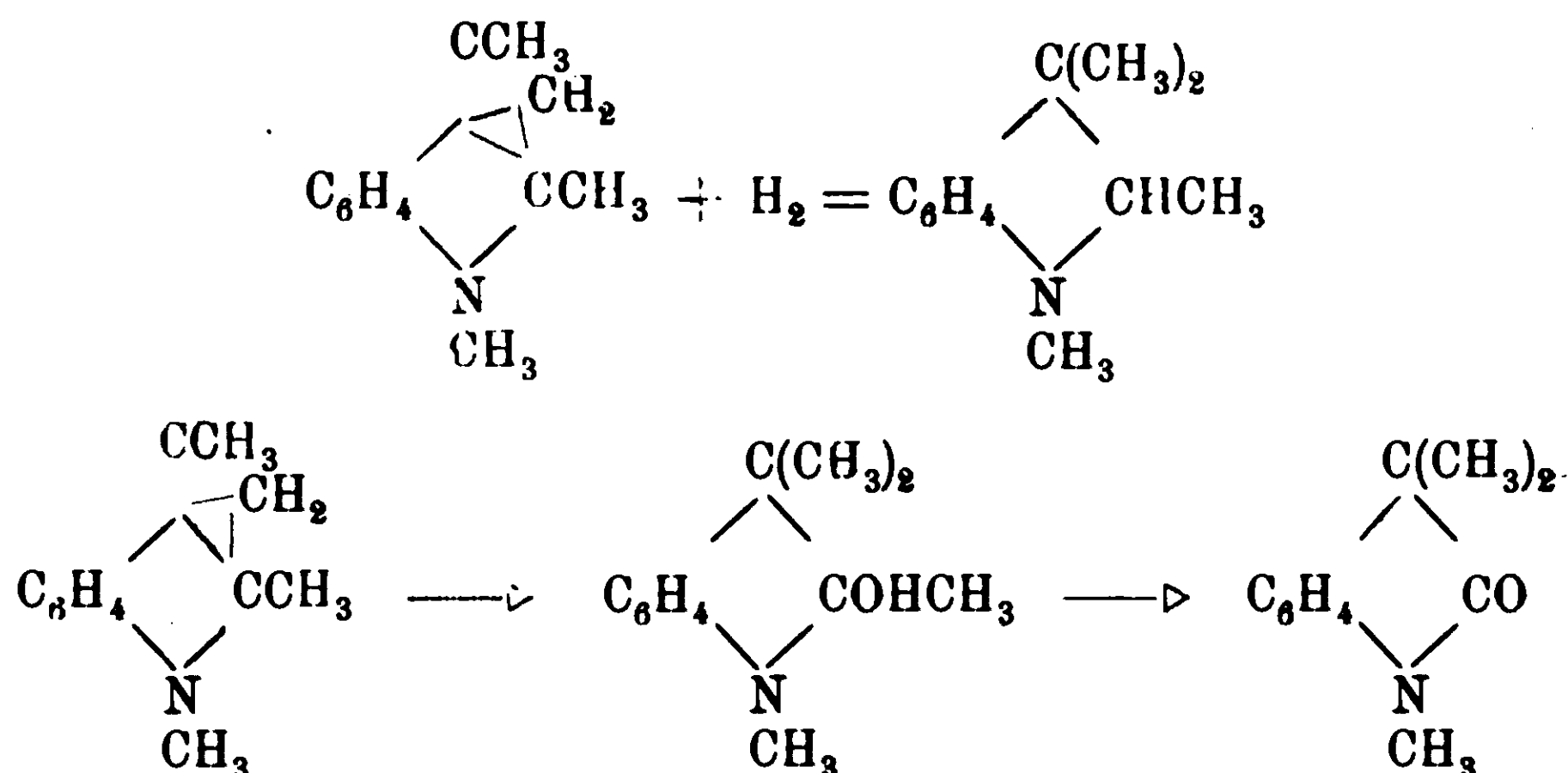
$$\begin{matrix} & CH & & CCH_3 & \\ HC & & C & & CH_2 \\ HC & & C & & CCH_3 \\ & CH & & NCH_2 & \end{matrix}$$

non sta senza riscontro nella chimica organica moderna; l'esistenza del gruppo trimetilenico viene ammessa in molti composti, come ad es. nel carone di Baeyer ([1]).

Supponendo poi, che tanto nella riduzione, che nella ossidazione di questa trimetildiidrochinolina di speciale costituzione, si apra il

([1]) Berichte 29, pag. 3 e seguenti.

gruppo trimetilenico in modo da lasciare illeso l'anello indolieo, si spiegherebbe facilmente la natura indolinica dei prodotti a cui essa in tale guisa darebbe origine:

$$\begin{array}{ccc} & CCH_3 \; CH_2 & \\ C_6H_4 & & CCH_3 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} + H_2 = \begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ C_6H_4 & & CHCH_3 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & CCH_3 \; CH_2 & \\ C_6H_4 & & CCH_3 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ C_6H_4 & & COHCH_3 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ C_6H_4 & & CO \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Lo studio dell'azione dei joduri alcoolici sugli indoli, si presenta ora, come si vede, sotto un nuovo punto di vista e perciò intendiamo proseguirlo nel prossimo anno accademico.

Bologna, luglio 1896.

Azione dei joduri alcoolici sugli indoli e comportamento delle basi risultanti;

nota di G. CIAMICIAN e G. BOERIS.

(Giunta l'11 novembre 1896).

Le ricerche che descriviamo nella presente Nota furono eseguite già nello scorso anno, ma non le abbiamo pubblicate fin ora per le grandi difficoltà che presenta lo studio delle basi che derivano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici. Queste difficoltà, di cui tratta una Nota pubblicata recentemente da uno di noi assieme al dottor Piccinini [1], non possono dirsi del tutto eliminate, ma

(1) Vedi la Nota precedente in questa Gazzetta.

avendo ora almeno un'esatta conoscenza della loro indole, sarà più facile evitare nuovi errori.

Le esperienze di cui faremo parola sono la continuazione di quelle che abbiamo pubblicato due anni fa sullo stesso argomento (¹). Noi abbiamo dimostrato allora che il jodidrato della trimetildiidrochinolina dà per distillazione secca joduro di metile e trimetilindolo. Questa scomposizione però non è netta, perchè assieme al trimetilindolo si ottiene un prodotto alcalino, da cui noi non avevamo potuto separare che la base primitiva; tuttavia, siccome il detto prodotto all'aria non arrossava, abbiamo già allora espresso il dubbio che oltre alla diidrotrimetilchinolina inalterata vi potesse essere qualche altro composto, che, per la piccola quantità in cui si forma, non avevamo potuto riconoscere. Avendo ripreso, in seguito, lo studio di questa reazione con una maggiore quantità di materiale, siamo ora in grado di dare notizie più complete intorno ai prodotti che in essa si formano.

Noi abbiamo distillato il jodidrato di diidrotrimetilchinolina nel vuoto in porzioni di 25 gr. per volta. L'olio denso giallo, disseminato di cristalli del jodidrato inalterato, che si ottiene anche conducendo lentamente l'operazione, venne lavato con acqua per eliminare il jodidrato, indi con acido cloridrico al 5 per cento per togliere la parte alcalina e quindi ripreso con etere. L'estratto etereo, seccato con potassa venne, dopo l'eliminazione del solvente, distillato nel vuoto. Da 150 gr. di jodidrato si ottennero complessivamente 40 gr. di *trimetilindolo*, di cui abbiamo confermato nuovamente l'identità con quello preparato da Degen (²), mediante il caratteristico picrato. Questo forma bellissimi aghi di un rosso granato, che fondono a 150°.

L'analisi dette numeri concordanti colla formula

$$C_{11}H_{13}N \,.\, C_6H_3(NO_2)_3O \,.$$

I. 0,1870 gr. di sostanza dettero 0,3590 gr. di CO_2 e 0,0780 gr. di H_2O.

II. 0,1680 gr. di sostanza svolsero 21,3 cc. di azoto, misurati a 19°,9 e 759 mm.

(¹) Questa Gazzetta chimica, XXIV, parte II, pag. 301.

(²) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 236, pag. 160.

In cento parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{17}H_{16}N_4O_7$
C	52,35	—	52,58
H	4,63	—	4,13
N	—	14,49	14,44

Il liquido acido, con cui venne estratto il trimetilindolo, dà per svaporamento un cloridrato cristallino. Con acido nitroso la sua soluzione si colora intensamente in giallo rossastro, mentre si separa un prodotto estraibile con etere, che dà la reazione delle nitrosammine. Il cloridrato in parola contiene quindi una base terziaria idrogenata completamente (colorazione giallo ranciata) ed una base secondaria.

Distillando il cloridrato con potassa si ottiene un olio di odore chinolinico, più leggiero dell'acqua, che all' aria non arrossa. Per liberarlo completamente da tracce di trimetilindolo, venne sciolto nuovamente in acido cloridrico al 10 per cento e la soluzione estratta con etere. Dal cloridrato purificato venne poi rimessa la base in libertà. Seccata con potassa, distilla, alla pressione di 15 mm., a 120–125°. Da 150 gr. di jodidrato di trimetildiidrochinolina si ebbero così circa 5 gr. di prodotto basico.

Per separare le due sostanze in esso contenute, dopo varii tentativi, tutto il prodotto venne trattato con joduro di metile in tubo chiuso. La reazione incomincia già a freddo e si compie a 100°. Si ottenne così una massa cristallina (circa 8 gr.) che venne fatta cristallizzare dall'alcool e dall'acqua. Si vede tosto trattarsi di un miscuglio di due sostanze, l'una cristallizzata in aghi che fondevano a 253°, l' altra in cristalli cubiformi che fondevano verso i 237°. Facendo soluzioni acquose od alcooliche non troppo concentrate, i due composti si depositano per lento svaporamento separatamente, tanto che si riesce a separarli meccanicamente colla pinzetta. In questo modo, ricristallizzando poi i due prodotti, si riesce ad ottenere allo stato di perfetta purezza quello che fonde a 253°. Quest'ultimo non è altro che il jodidrato di diidrotrimetilchinolina, come lo dimostrarono la sua composizione, il punto di fusione e la comparazione microcristallografica, eseguita gentilmente dal prof. G. B. Negri della R. Università di Genova.

All'analisi si ebbe il seguente resultato:

0,2616 gr. di sostanza dettero 0,4584 gr. di CO_2 e 0,1342 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{15}N . HJ$
C	47,79	47,84
H	5,70	5,31

Il jodidrato in parola s' è formato evidentemente dalla dimetildiidrochinolina secondaria per azione del joduro metilico.

L'altro composto, che fondeva verso i 237°, non trovavasi ancora allo stato di sofficiente purezza. Dall' ulteriore esame si vide ben tosto trattarsi di un vero joduro ammonico quaternario, non decomponibile dagli alcali caustici. Per purificarlo si trattò la sua soluzione acquosa con potassa e si distillò in corrente di vapore acqueo. Passò una base, che arrossava tosto all'aria, la diidrotrimetilchinolina terziaria, proveniente dal suo jodidrato, che trovavasi ancora mescolato in piccola quantità al joduro quaternario, e rimase indietro quest'ultimo, che, per raffreddamento, si separò cristallino in seno alla soluzicne potassica. Cristallizzato dall'alcool, si ottenne in forma di lamiuette quadrangolari bianchissime, che si volatilizzarono senza fondere a 251°.

A questo carattere il detto composto venne tosto riconosciuto. Esso non era altro che il jodometilato di quella base, che fin'ora venne chiamata trimetiltetraidrochinolina terziaria. Allo scopo di avere un nuovo termine di confronto, invece di analizzarlo, il joduro in parola venne trasformato nel corrispondente cloruro, mediante il cloruro argentico, ed indi convertito in cloropatinato. La soluzione acquosa del cloruro dà con acido cloroplatinico un precipitato di aghi minnti, colorati in giallo, che si decompongono verso i 208°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formula

$$(C_{12}H_{17}NCH_3)_2PtCl_6$$

0,3474 gr. di sostanza dettero 0,5030 gr. di CO_2 e 0,1682 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	39,49	39,64
H	5,38	5,08

Siccome questo cloroplatinato non era ancora stato descritto, così un campione del jodometilato di trimetiltedraidrochinolina, preparato dal dottor Ferratini, venne trasformato nel corrispondente cloroplatinato e si ottenne l'identico prodotto, che fondeva, pure con decomposizione, a 208°.

Nella scomposizione del jodidrato di trimetildiidrochinolina si formano perciò, oltre al trimetilindolo, che costituisce il prodotto principale, piccole quantità della corrispondente base secondaria, per eliminazione del metile imminico, e poi, per un processo di riduzione, del pari piccole quantità della base idrogenata terziaria, considerata fin qui come la corrispondente trimetiltetraidrochinolina.

In seguito a queste esperienze noi abbiamo tentato di stabilire se nella scissione del suddetto jodidrato il joduro metilico provenisse dal metile imminico oppure dalla trasformazione dell' anello chinolinico in quello indolico, ma i nostri tentativi non ci dettero resultati sicuri. Come si vedrà più avanti, la reazione può essere però interpretata in vario modo.

Azione del joduro etilico sul trimetilindolo.

Per ragioni che diremo più tardi era interessante conoscere il prodotto di trasformazione del trimetilindolo per azione del joduro etilico. Essendo noto dal lavoro di E. Fischer e Steche [1] che il joduro di etile agisce sugli indoli in modo analogo al joduro metilico, era d'aspettarsi una base omologa alla diidrotrimetilchinolina. Questa parte della previsione s' è realmente verificata ed il composto, che si ottiene in quantità quasi uguale a quella voluta dalla teoria, corrisponde alla formula

$$C_{13}H_{17}N \cdot HJ.$$

[1] Liebig's Annalen der Chemie, vol. 242, pag. 359.

Per preparare questo corpo noi abbiamo fatto agire il joduro di metile tanto sul trimetilindolo proveniente dalla trimetildiidrochinolina, quanto su quello sintetico preparato col metodo di Degen [1]. A tale scopo l'indolo venne riscaldato con un egual peso di alcool etilico e con due volte e mezzo il suo peso di joduro di etile in un'autoclave a 110° per 10 ore di seguito. Il prodotto resultante è una massa compatta cristallina, che, dopo avere eliminato a b. m. l'eccesso di joduro alcoolico di cui era imbevuta, venne fatta cristallizzare direttamente dall'alcool. Si ottengono così facendo aghi minuti, quasi perfettamente bianchi, che fondono con decomposizione a 229°.

Le analisi dettero numeri corrispondenti alla suindicata formula.

I. 0,2018 gr. di sostanza dettero 0,3664 gr. di CO_2 e 0,1154 gr. di H_2O.

II. 0,1972 gr. di sostanza dettero 0,3583 gr. di CO_2 e 0,1114 gr. di H_2O.

III. 0,1510 gr. di sostanza dettero 0,2752 gr. di CO_2 e 0,0867 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{13}H_{18}NJ$
	I.	II.	III.	
C	49,52	49,55	49,70	49,52
H	6,35	6,28	6,44	5,71

L'ultima analisi venne eseguita col prodotto proveniente dal trimetilindolo sintetico.

Abbiamo determinato anche la quantità percentuale di joduro alcoolico, che la base perde per azione dell'acido jodidrico col metodo di Herzig e Meyer [2], ed abbiamo ottenuto resultati analoghi a quelli avuti da questi autori pel jodidrato di diidrotrimetilchinolina. La quantità di joduro alcoolico supera, cioè, quella richiesta per la eliminazione di uno di questi gruppi e si avvicina a quella corrispondente a due.

I. 0,4246 gr. di sostanza dettero, in presenza di joduro ammonico, 0,4732 gr. di AgJ.

[1] Liebig's Annalen der Chemie, vol. **236**, pag. 160.
[2] Monatshefte für Chemie, vol. **15**, pag. 613.

II. 0,4538 gr. di sostanza, senza joduro ammonico, dettero 0,4634 gr. di AgJ.

III. 0,3400 gr. di sostanza, nuovamente con joduro ammonico, dettero 0,4308 gr. di AgJ.

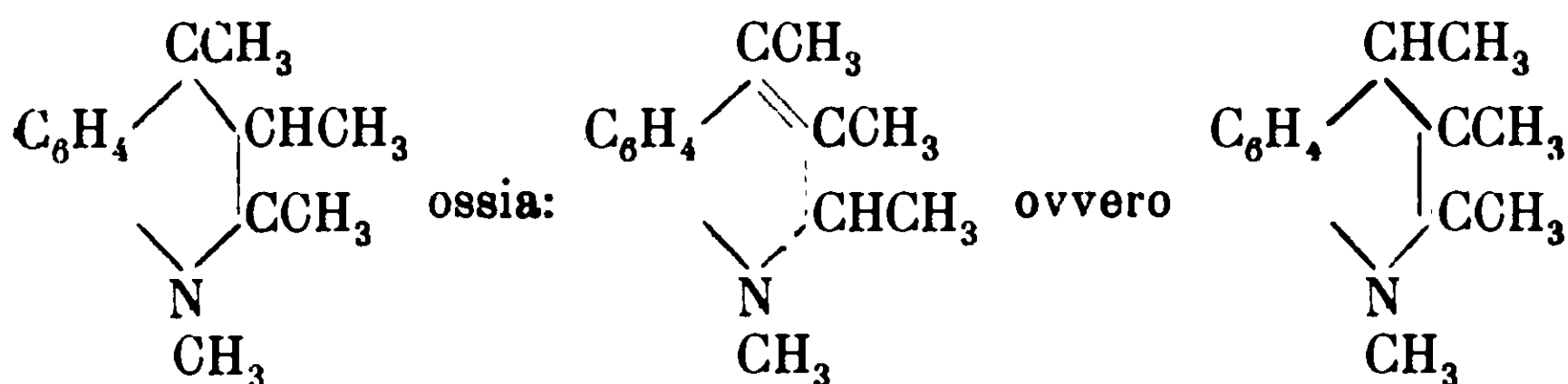
In 100 parti:

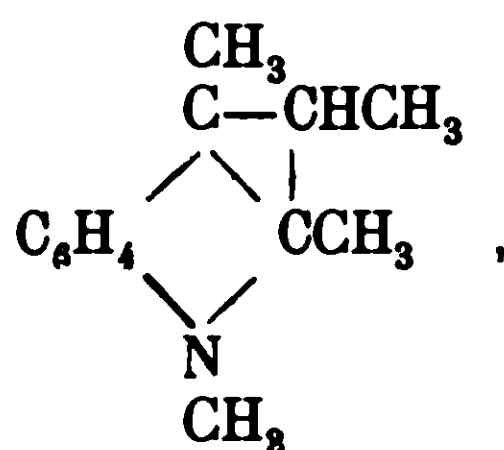
trovato			calcolato per	
I.	II	III.	1 gruppo alcoolico	2 gruppi alcoolici
7,11	6,53	8,05	4,76	9,52

Il composto ora descritto avrebbe dovuto prestarsi a decidere la questione, se il joduro alcoolico, che si elimina per riscaldamento, provenisse dal radicale imminico o da un gruppo alcoolico staccatosi nella trasformazione del prodotto idrochinolinico in composto indolieo. Nel caso attuale all'immico doveva trovarsi il metile, mentre il radicale etilico era entrato nell'anello indolieo per trasformare il trimetilindolo in una base omologa alla diidrotrimetilcbinolina. Queste, come altre analoghe esperienze, che noi abbiamo fatto in seguito ad un gentile invito del chiarissimo dott. I. Herzig, non ci dettero però risultati decisivi.

Distillando in bagno di lega da saldare il jodidrato ora descritto abbiamo ottenuto una quantità di joduro alcoolico troppo piccola per poter risolvere la questione in modo sicuro ed anche il prodotto indolieo (1 gr. da 15 gr. di jodidrato) era troppo scarso per riconoscerne la composizione. La reazione sembra essere assai complessa e lo è certamente assai più che nel caso del jodidrato di trimetildiidrochinolina.

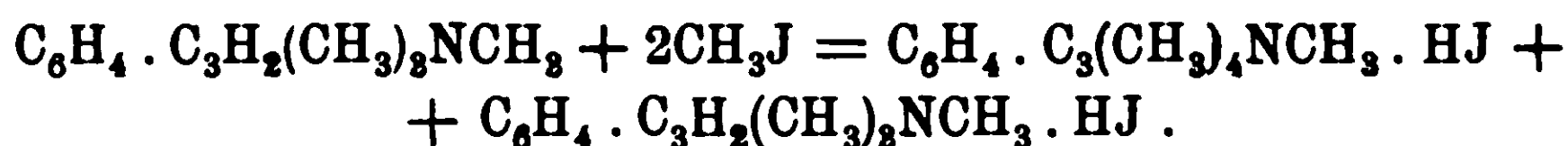
Secondo il modo come venne fin ora interpretata la formazione delle basi idrochinoliniche provenienti dagli indoli, all'alcaloide ottenute dal trimetilindolo per azione del joduro di etile avrebbe dovuto spettare una delle seguenti formule:

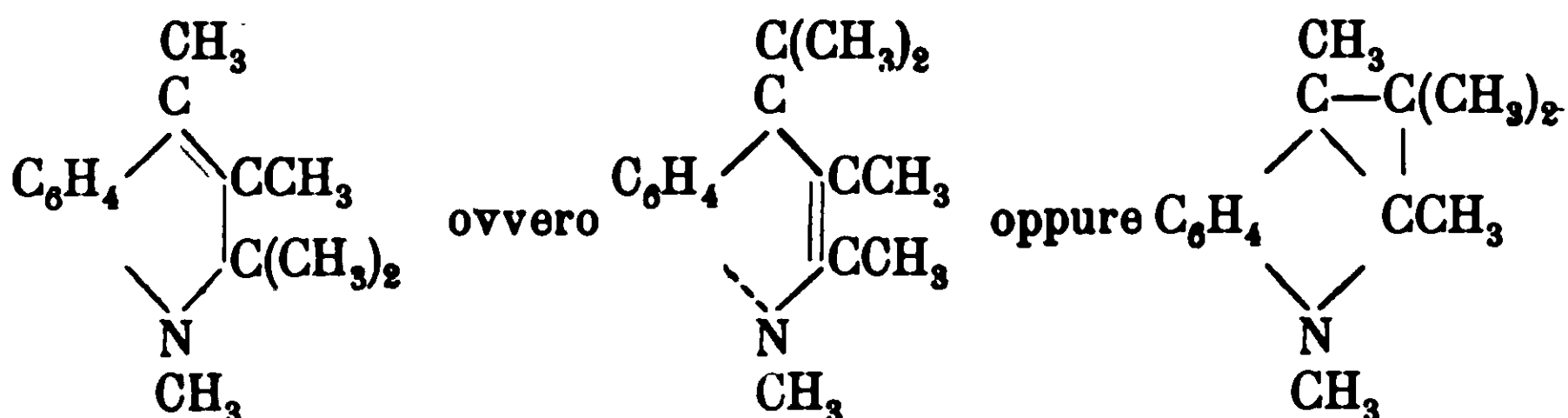
```
         CCH3                      CCH3                        CHCH3
C6H4 /    \ CHCH3       C6H4 /   \\ CCH3          C6H4 /    \ CCH3
           |                        |                           |
           | CCH3  ossia:           | CHCH3   ovvero            | CCH3
      \   /                   \   /                       \   /
        N                       N                           N
       CH3                     CH3                         CH3
```

oppure secondo le vedute ultimamente esposte [1]:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ C—CHCH_3 \\ C_6H_4 \quad\quad CCH_3 \\ N \\ CH_3 \end{array},$$

e ciò perchè, seguendo la supposizione di E. Fischer e Steche [2], era da presumersi che in questo caso fosse il gruppo etilico quello che direttamente determinava la metamorfosi chinolinica dell'anello indolieo.

La costituzione della nuova base non può essere invece interpretata in questo modo per le seguenti ragioni.

Prima di tutto vogliamo ricordare che la diidrotrimetilchinolina dà origine per azione del joduro di metile ad una base pentametilata, descritta qualche anno fa da Zatti e Ferratini [3]. In questo processo però, oltre al jodidrato della pentametildiidrochinolina, si forma anche il jodidrato dell'alcaloide primitivo, per cui si ha la uguaglianza:

$$C_6H_4 . C_3H_2(CH_3)_3NCH_3 + 2CH_3J = C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 . HJ +$$
$$+ C_6H_4 . C_3H_2(CH_3)_3NCH_3 . HJ .$$

Alla pentametildiidrochinolina sarebbe poi da attribuirsi, secondo le vedute fin qui in uso, una delle seguenti formule:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ C \\ C_6H_4 \quad CCH_3 \\ \quad\quad C(CH_3)_2 \\ N \\ CH_3 \end{array} \text{ ovvero } \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ C \\ C_6H_4 \quad CCH_3 \\ \quad\quad CCH_3 \\ N \\ CH_3 \end{array} \text{ oppure } \begin{array}{c} CH_3 \\ C—C(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \quad\quad CCH_3 \\ N \\ CH_3 \end{array}$$

Ora è chiaro che così stando le cose, la base proveniente dal

(1) Vedi la nota precedente in questa Gazzetta.

(2) Liebig's Annalen der Chemie 242, pag. 359.

(3) Gazz. chim., XX, 711 e XXI, 325.

trimetilindolo, che si sarebbe detta una tetrametildiidrochinolina, avrebbe dovuto dare direttamente per azione del joduro di metile, e senza la formazione d'altri prodotti, la pentametildiidrochinolina di Zatti e Ferratini:

$$C_6H_4 . C_3H(CH_3)_3NCH_3 + CH_3J = C_6H_4 . C_3(CH_3)_4NCH_3 . HJ.$$

Inoltre poi, ammettendo che il *joduro d' isopropile* avesse un' azione analoga a quella dei joduri metilico ed etilico, era da supporsi, che il primo trasformasse il trimetilindolo direttamente nel jodidrato ui pentametildiidrochinolina, se a questa base poteva essere attribuita l'ultima delle tre soprastanti formule.

Noi abbiamo trovato che nè l'una, nè l'altra delle due reazioni ha corrisposto a queste supposizioni.

La così detta tetrametildiidrochinolina si comporta nella metilizzazione come la trimetildiidrochinolina, dando cioè il jodidrato della base impiegata, più quello del prodotto di ulteriore metilazione. Evidentemente dunque anche nella base proveniente dal trimetilindolo per azione del joduro etilico vi sono *due* atomi di idrogeno, che possono essere sostituiti dal metile. L'esperienza relativa venne eseguita nel seguente modo. Dal jodidrato sopradescritto venne posto l'alcaloide in libertà; esso è un olio privo di colore, che all' aria arrossa prontamente; a 21 mm. di pressione bolle a 128-130°. Scaldato con joduro di metile in eccesso in tubo chiuso per 3 ore a 100°, si converte in un ammasso di cristalli, i quali, dopo avere eliminato il joduro alcoolico, vennero sciolti nell'alcool bollente.

La parte meno solubile del prodotto, si separa tosto per raffreddamento e può essere ottenuta facilmente alla stato di perfetta purezza con ulteriori cristallizzazioni. Essa fonde a 229° ed è in tutto identica al jodidrato descritto più sopra.

0,2154 gr. di sostanza dettero 0,3910 gr. di CO_2 e 0,1220 gr. di H_2O.

In 100 parti:

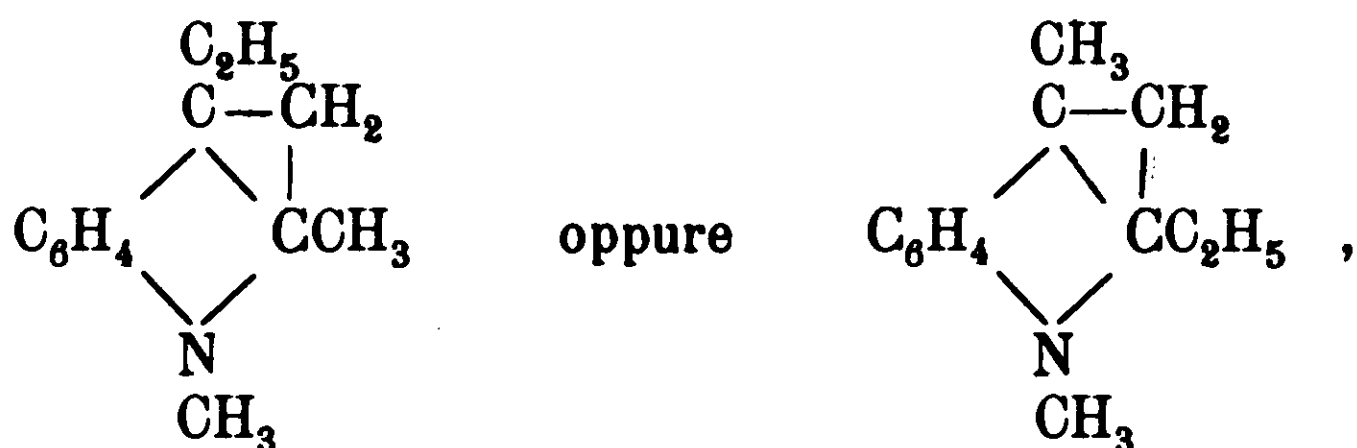
	trovato	calcolato per $C_{13}H_{18}NJ$
C	49,52	49,52
H	6,29	5,71

Nei liquidi che restano indietro, dopo avere preparato questo

jodidrato, è contenuta un'altra sostanza assai alterabile, che si ottiene per trattamento con etere. Questo nuovo sale è però di così difficile purificazione, anche per la sua grande solubilità nell'alcool, che stante la poca quantità di materiale di cui disponevamo, non lo abbiamo potuto studiare ulteriormente.

L'azione del joduro d'isopropile sul trimetilindolo dà un prodotto molto alterabile, che, per la stessa ragione, non venne fin ora studiato.

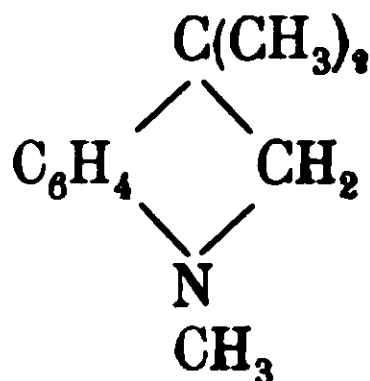
Queste reazioni dimostrano che nella metamorfosi prodotta dal joduro di etile sul trimetilmetilindolo, non è il radicale etilico che determina direttamente la trasformazione dell'anello pirrolico in piridico. Accettando le formole proposte ultimamente da me e dal dottor Piccinini si potrebbe perciò dare alla nuova base la seguente costituzione:

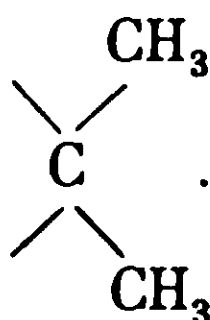
$$\begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & C-CH_2 & \\ C_6H_4 & & CCH_3 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & C-CH_2 & \\ C_6H_4 & & CC_2H_5 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} ,$$

ed in queste formule sono contenuti i due atomi d'idrogeno sostituibili dal metile, come lo richiedono le esperienze ora menzionate.

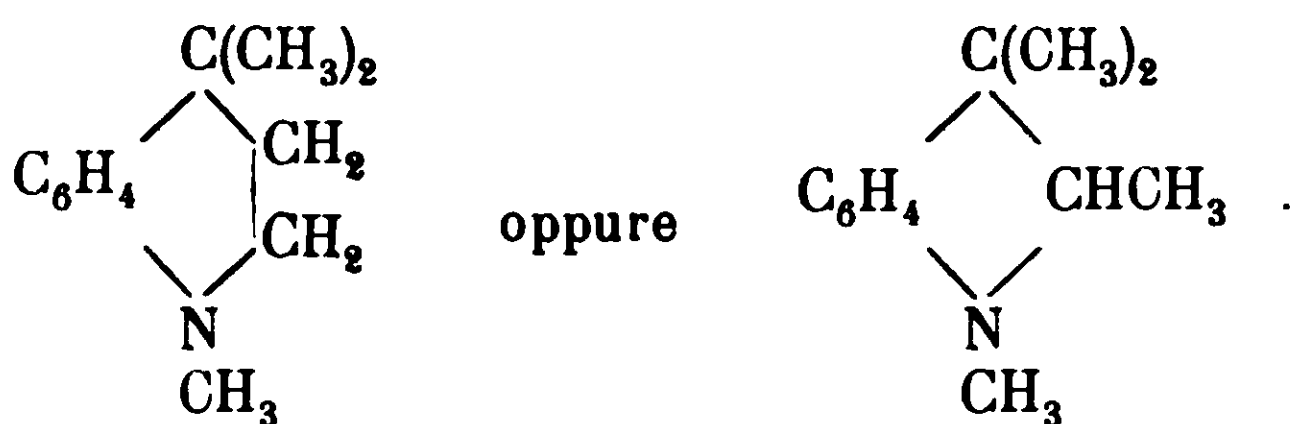
Io vorrei però in questa occasione esporre brevemente un altro concetto diretto a spiegare i fatti descritti in questa Nota e massime quelli contenuti nel lavoro eseguito assieme al dottor Piccinini.

La ragione principale per cui le formule di E. Fischer e di Ferratini dovettero abbandonarsi, sta nelle relazioni che si sono scoperte fra la base indolica idrogenata e la trimetilindolina.

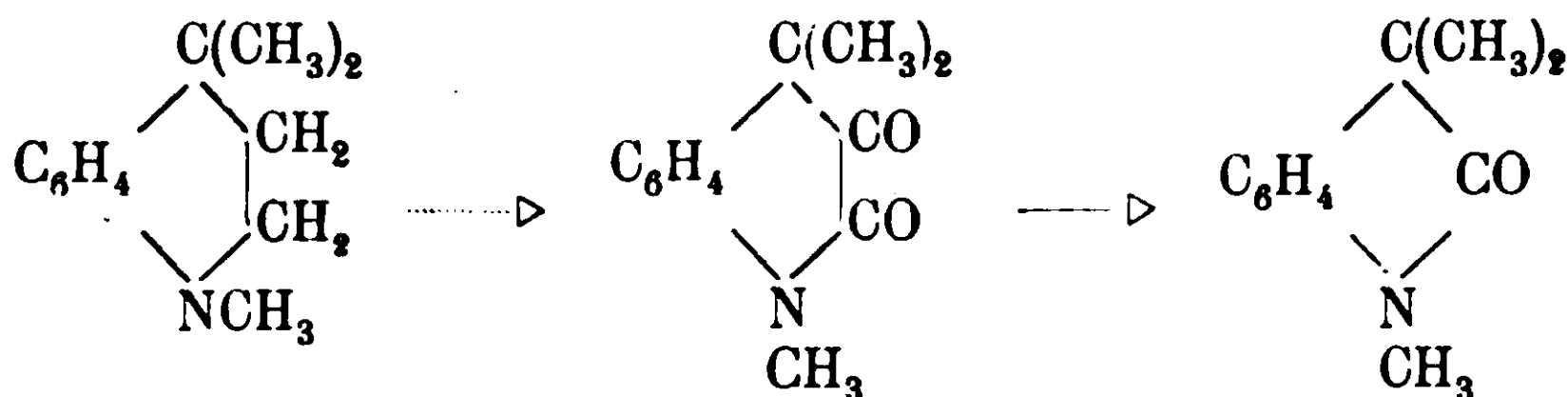
Accettando per questa la costituzione:

$$\begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ C_6H_4 & & CH_2 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

si dovette ammettere anche nella base idrogenata proveniente dagli indoli la presenza del gruppo :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ CH_3 \end{array} .$$

Io credo però che quest'ultima possa presentemente essere rappresentata ugualmente bene tanto con una che con l'altra delle due seguenti formale :

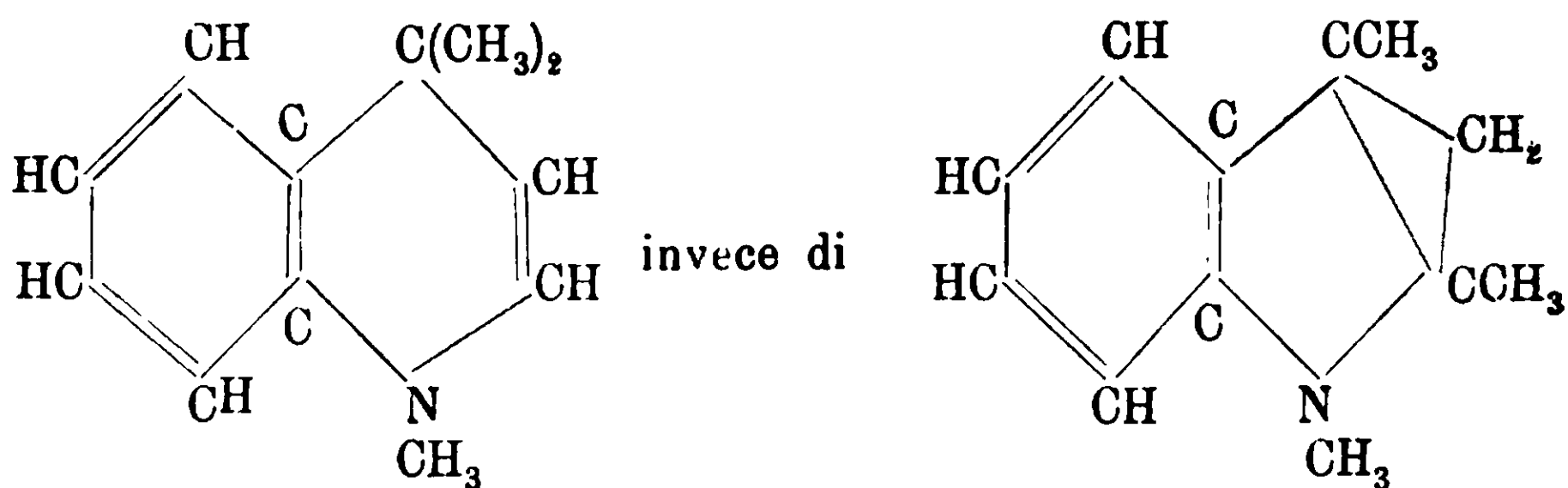
$$C_6H_4\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup\diagdown \\ \\ \diagdown\diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}\begin{array}{l} \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \quad \text{oppure} \quad C_6H_4\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup\diagdown \\ \\ \diagdown\diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}CHCH_3 .$$

In entrambi i casi la base proveniente dal trimetilindolo sarebbe l'omologo diretto della *n*ββ-trimetilindolina soltanto che nel secondo si tratterebbe di una omologia ordinaria, nel primo invece di una omologia nucleare. Si sa però che sui caratteri chimici di un composto tale differenza di costituzione non esercita quasi nessuna influenza.

La formula chinolinica spiegherebbe, è vero, meno facilmente la formazione del *n*ββ-trimetilindolinone, ma del resto un passaggio come il seguente :

$$C_6H_4\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup\diagdown \\ \\ \diagdown\diagup \\ NCH_3 \end{array}\begin{array}{l} \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \cdots\cdots\triangleright \quad C_6H_4\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup\diagdown \\ \\ \diagdown\diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}\begin{array}{l} \\ CO \\ | \\ CO \end{array} \longrightarrow\triangleright \quad C_6H_4\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup\diagdown \\ \\ \diagdown\diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}CO$$

non è del tutto improbabile, massime se si ammette che nell'ossidazione l'anello si apra, per la formazione di carbossili, per poi richiudersi nuovamente.

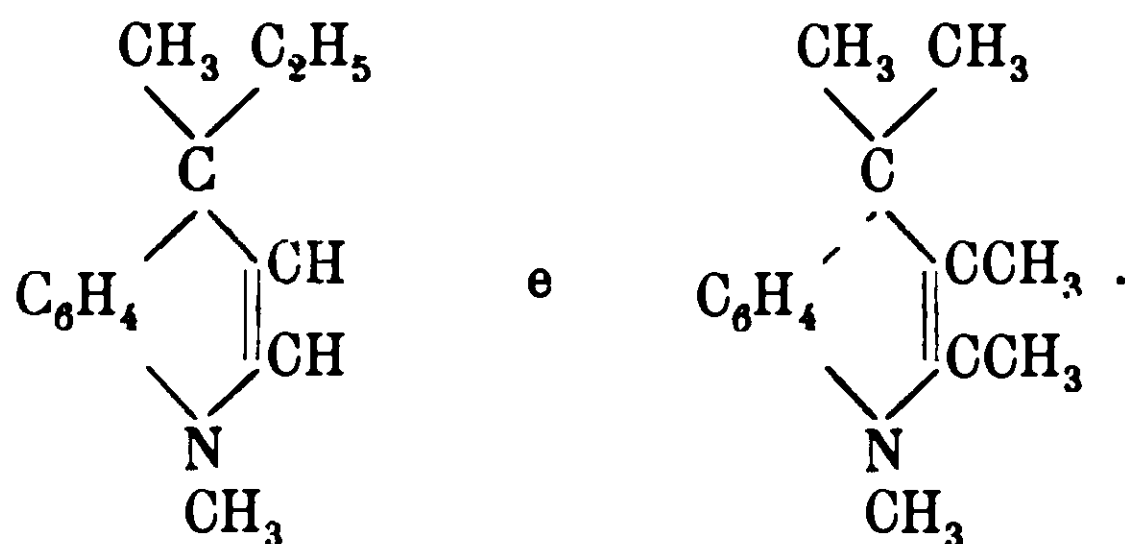
Accettando per la base indolica idrogenata la formula della

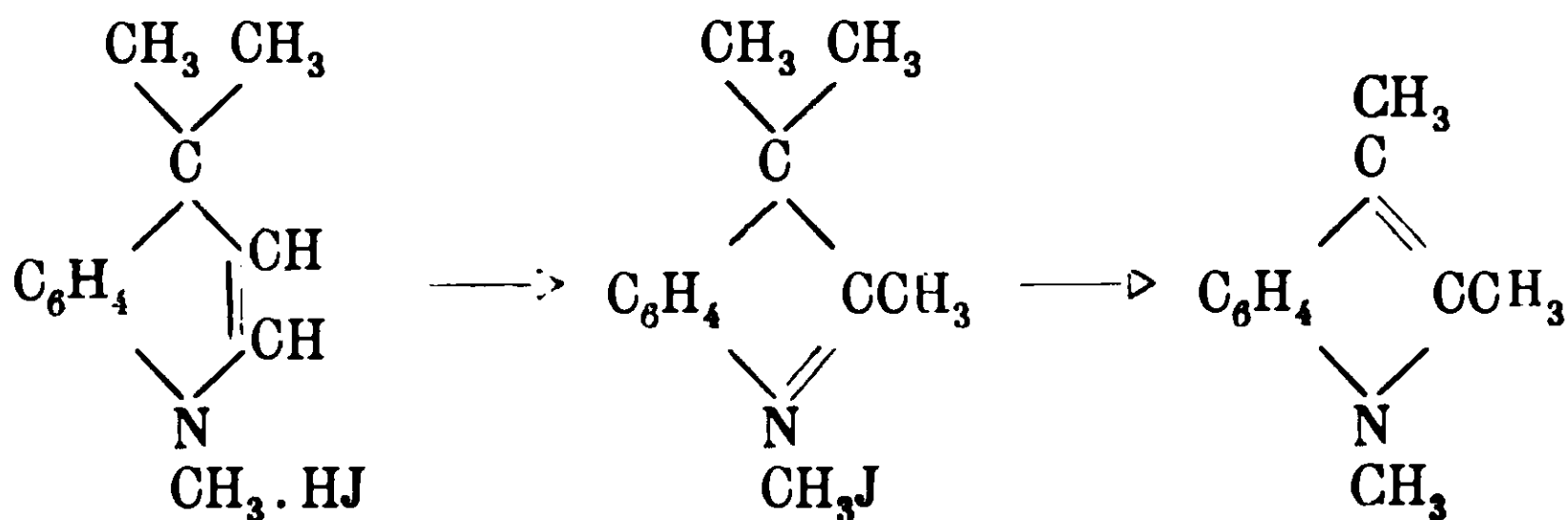
$n\gamma\gamma$-trimetiltetraidrochinolina, ne viene per l'alcaloide primitivo, la trimetildiidrochinolina, la seguente:

CH $C(CH_3)_2$ / HC C CH / HC C CH / CH N CH_3 invece di CH CCH_3 / HC C CH_2 / HC C CCH_3 / CH N CH_3

che è la formula ultimamente proposta.

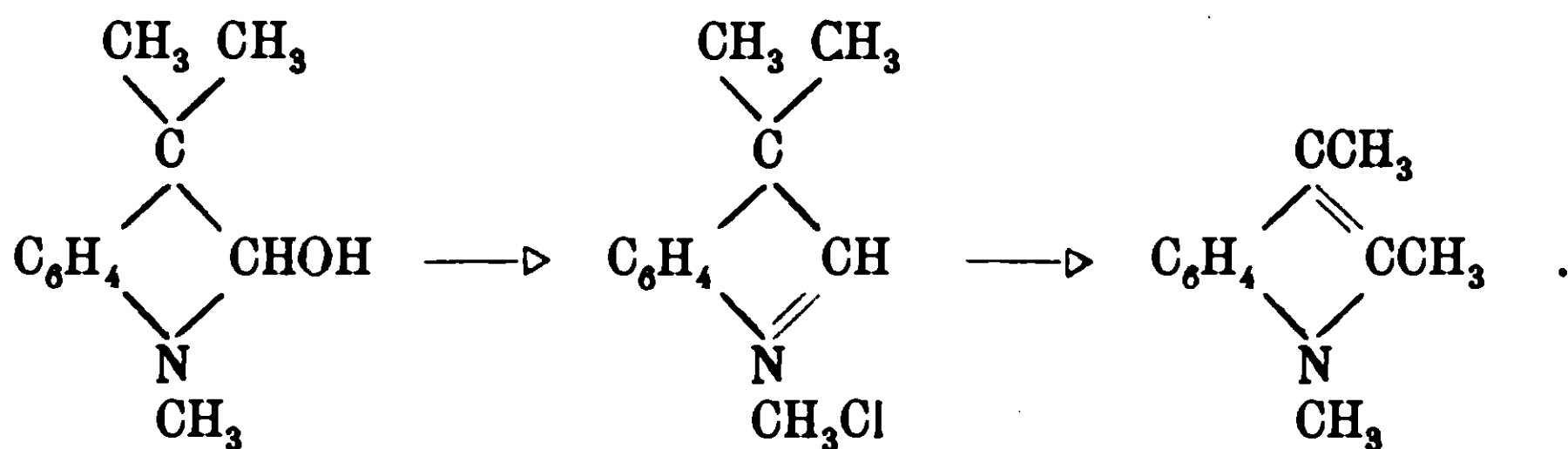
Presentemente non è possibile decidere quale di queste due formule sia da preferirsi e su ciò porteranno nuova luce le ulteriori ricerche.

Secondo la prima delle due formule, la base ottenuta dal trimetilindolo per azione del joduro d'etile e la pentametildiidrochinolina sarebbero da scriversi nel seguente modo:

CH_3 C_2H_5 / C / C_6H_4 CH / CH / N / CH_3 e CH_3 CH_3 / C / C_6H_4 CCH_3 / CCH_3 / N / CH_3.

In fine, alla scissione del jodidrato di diidrotrimetilchinolina potrebbe darsi la seguente interpretazione:

CH_3 CH_3 / C / C_6H_4 CH / CH / N / $CH_3 . HJ$ ⟶ CH_3 CH_3 / C / C_6H_4 CCH_3 / N / CH_3J ⟶ CH_3 / C / C_6H_4 CCH_3 / N / CH_3

tenendo conto che l'idrato di trimetilindolina dà, secondo le espe-

rienze di Brunner, il trimetilfndolo per ebollizione con acido cloridrico :

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ C_6H_4 \qquad CHOH \\ \diagdown\ \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ C_6H_4 \qquad CH \\ \diagdown\ /\!\!/ \\ N \\ CH_3Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CCH_3 \\ \diagup\ \diagdown\!\!\diagdown \\ C_6H_4 \qquad CCH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array} .$$

Naturalmente anche colla formola trimetilenica si spiega facilmente la trasformazione in trimetilindolo del jodidrato di diidrotrimetilchinolina.

G. Ciamician.

Bologna, Agosto 1896.

Sullo stato elettrolitico delle soluzioni dei sali e di alcuni acidi nell'alcool metilico. Osservazioni alla nota dei signori Zelinsky e Krapiwin;

di G. CARRARA.

Nell'ultimo fascicolo dello Zeitschrift für Physikalische Chemie vol. XXI, pag. 35 uscito il 16 ottobre 1896 i signori Zelinsky e Krapiwin hanno pubblicato un lavoro sulla conducibilità elettrica di alcune sostanze nell'alcool metilico anidro e nell'alcool metilico contenente acqua. Gli autori mentre mostrano di conoscere, per la citazione incidentale che ne fanno, alcuni dati di una mia memoria del 1894 " Sulla dissociazione elettrolitica e legge della diluizione nei solventi organici ". (Gazzetta chim. ital. vol. XXIV, p. II, pag. 504); mostrano invece di ignorare completamente l'esistenza di una seconda memoria sullo stesso argomento " Per la teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua. I Alcool metilico ". (Gazzetta chim. ital. vol. XXVI,

p. I, pag. 119). Questa memoria apparve nel fascicolo pubblicato il 22 marzo 1896 e venne riprodotta in sunto dal Chem. Central Blatt Bd I, N. 23 fascicolo del 3 giugno e dai Referate dei Berichte d. D. Chem. Gesell., pag. 491 fascicolo del 22 giugno.

Mi preme di far notare questo perchè l' argomento impreso a trattare dai signori Zelinsky e Krapiwin si trova svolto in gran parte nella mia seconda memoria; tanto che circa la metà delle sostanze esaminate dagli autori si trovano già in essa studiate. Oltre a ciò in quella mia memoria si trova abbastanza diffusamente studiata la conducibilità elettrica di alcuni acidi minerali forti, specialmente dell'acido cloridrico; argomento che i signori Zelinsky e Krapiwin si propongono di studiare in seguito.

Queste mie osservazioni non hanno altro scopo che di richiamare l'attenzione sopra questa ingiustificata e senza dubbio involontaria omissione, la quale risulta più evidente per il fatto che gli autori fanno precedere al loro lavoro un po' di storia. Del resto sono ben lieto che i signori Zelinsky e Krapiwin o altri ancora, si occupino di questo argomento, perchè lo studio della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua è di tale vastità ed importanza che sopra di esso si possono affaticare molti sperimentatori contemporaneamente a tutto vantaggio della scienza.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Novembre 1896.

Intorno alla costituzione dell'acido tannico;

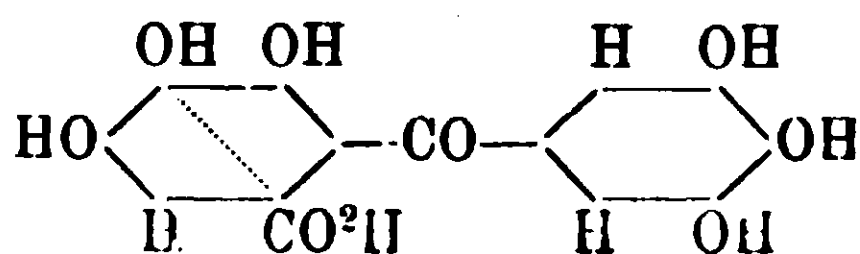
di UGO SCHIFP.

(*Giunta il 21 novembre 1896*).

In una nota dell'anno scorso ([1]) mi sono occupato delle proprietà ottiche dell'acido digallico. Tutti i preparati dell' acido naturale, allora esaminati, si sono mostrati destrogiri, mentre che l' acido sintetico s'è trovato inattivo. Cercando una formula di costituzione

([1]) Gazz. chim. 1895, XXV, II, pag. 437.

ad atomo di carbonio asimmetrico, ho preso in considerazione una formula a legame chetonico dei due residui gallici, cioè

```
      OH  OH          H  OH
     /‾‾‾‾‾\         /‾‾‾‾‾\
  HO<       >--CO--<        >OH
     \_____/         \_____/
      H   CO²H        H  OH
```

Già allora ho accennato che questa formola rinchiude un atomo di carbonio asimmetrico, soltanto se per la benzina si ammette la formola diagonale di Claus e nel tempo stesso parlai della possibilità di obiezioni, capaci di essere sottoposti ad una discussione sperimentale.

Acido acetotannico.

La formula chetonica suddetta permetterebbe l' introduzione di sei acetili, mentre che sino ad ora non se ne potevano introdurre che soli cinque nell'acido tannico.

Per essere indipendente da incertezze nel dosamento dell'acetile, ho preferito di determinare direttamente quanto acido acetotannico si può ottenere da quantità pesate di acido tannico.

Furono adoperati i seguenti metodi di trasformazione :

1° Ripetuta ebollizione con eccesso di anidride acetica.

2° Ebollizione con anidride mescolata di cloruro di acetile.

3° Ebollizione con anidride coll' aggiunta di poco cloruro di zinco anidro.

Da 100 parti di acido tannico disseccato a 130–140° furono in tutti i casi ottenute 164 a 165 parti di acido acetotannico. Per l'introduzione di sei acetili si calcolano 174,1 p., per cinque acetili invece 165,2 di acido acetotannico. Questo acido, trattato con anidride acetica in tubo chiuso a 150–155°, si decompone parzialmente ed il prodotto colorato in iscuro rinchiude dell'acido triacetogallico. Perciò più di cinque acetili non possono essere introdotti nell'acido digallico.

L'acido pentacetotannico è ancora destrogiro. Essendo insolubile nell'acqua ed assai poco solubibile nell' alcool, fu adoperato come solvente l'acido acetico glaciale, o puro o mescolato col suo volume di alcool al 95 $^0/_0$. Allo scopo di confronto si determinava anche

per un altro preparato di acido tannico la rotazione nell' acqua, nell'alcool e nei solventi suddetti. Le rotazioni indicate nel seguente quadro si riferiscono a soluzioni all'un per cento, per 100 mm. di lunghezza.

	Acqua	Alcool	Alcool ed ac. acetico	Ac. acetico
Acido tannico (Schering)	$0^0,67$	$0^0,12$	$0^0,12$	$0^0,20$
Acido tannico (Trommsdorff)	$0^0,50$	—	$0^0,17$	—
Acido pentaoetotannico	—	—	$0^0,17$	$0^0,20$

da quest'ultimo.

L'acido tannico rientra dunque fra quei corpi, nei quali il solvente esercita un' influenza notevole sulla rotazione, mentre che, per lo stesso solvente, l' introduzione di acetili, non produce che poca differenza nell'angolo di rotazione. Calcolato invece dall'acido pentacetotannico, la quantità di acido tannico, si trova che quest'ultimo, in forma di derivato acetico, possiede una rotazione più forte, che non l'acido tannico puro e sciolto nello stesso solvente.

Sali basici.

Alcuni metalli, massime in presenza di poco alcali, formano dei tannati, nei quali si trova sostituito anche tutto l' idrogeno degli ossidrili fenici, come ad esempio:

Tannato triramico	$Cu^3(C^{14}H^4O^9)$
Tannato tripiombico	$Pb^3(C^{14}H^4O^0)$
Tannato ammonico-ramico	$Cu^2(NH^4)^2C^{14}H^4O^9 + H^2O$
Tannato di mercuramina	$(N^2H^6Hg)^3C^{14}H^4O^9$

ed altri simili [1]. In questi sali, accanto all' idrogeno del carbossile, non si trovano mai più di altri cinque atomi d' idrogeno sostituiti. Anche questo fatto parla in favore di soli cinque ossidrili fenici nell'acido di gallico.

[1] Sulle formule dei tannati in relazione con quella dell'acido digallico confr. la mia memoria: Gazz. chim. 1874, pag. 540.

Formazione di rufigallolo.

L'acido gallico, trattato a 100° con acido solforico concentrato, dà un buon rendimento in rufigallolo (esaossiantrachinone). Ora nella formula chetonica dell'acido tannico si troverebbe già un gruppo chinonico e perciò si dovrebbe supporre che quest'acido formasse del rufigallolo più facilmente, che non l'acido gallico. Ma questo non è il caso. L'acido tannico trattato coll'acido solforico a 100° sviluppa ampiamente del gas solforoso e risulta una massa nera, in parte carbonizzata, mescolata ad una certa quantità di rufigallolo. Ma quest'ultimo non proviene direttamente dall'acido tannico, ma da acido gallico formatosi per sdoppiamento di una parte del primo acido, per mezzo dell'acqua liberatasi in seguito alla decomposizione di parte dell'acido solforico. Se la temperatura si mantiene dapprima a 60° e poi per qualche ora a 70-80°, allora non si sprigiona che poco gas solforoso. La soluzione solforica, versata nell'acqua, abbandona una sostanza nera, fioccosa e facilmente solubile nel carbonato sodico. Da questa soluzione, precipitata frazionatamente per mezzo di acido cloridrico allungato, si ottiene un composto bruno, che sembra essere anch'esso di natura chinonica, ma ch'è certamente differente dal rufigallol quanto alle reazioni ed alla capacità di cristallizzare. Nelle ultime frazioni si trova anche in questo caso del rufigallolo. Già J. Loewe (¹) accennava a ciò che il prodotto dell'azione dell'acido solforico sull'acido tannico sia differente dal rufigallolo.

Formazione d'idrazone.

L'acido tannico, trattato coll'idrossilamina o colla fenilidrazina a seconda dei metodi usuali, non dà che sostanze resinose, dalle quali niente poteva essere ottenuto che accennasse alla formazione di un idrazone. Per evitare ossidazione e resinificazione si adoperava la fenilidrazina anche in soluzione solforosa, senza che si potesse ottenere un resultato migliore.

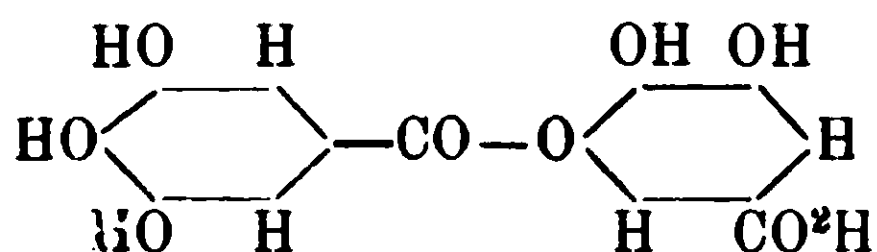
Se si prende ancora in considerazione, che l'acido tannico si trasforma per idrolisi in acido gallico con una facilità, alla quale non

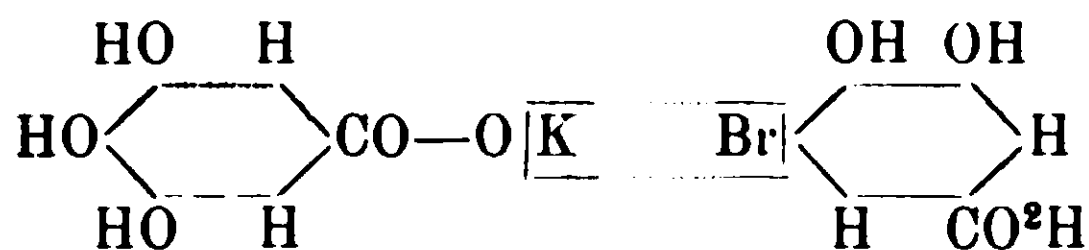
(¹) Zeitschr. anal. Chem. 1872 11, 380.

si dovrebbe aspettarsi per un composto chetonico, allora si concederà che i tentativi ora esposti non rinchiudono nulla, che per poco parlasse in favore della supposta formula chetonica dell'acido tannico.

Azione dell' acido bromoprotocatechico sul gallato potassico.

La formula che meglio delle altre esprime il comportamento dell'acido tannico, la sua relazione coll' acido gallico e la composizione dei tannati è tuttora la formula antica:

```
   HO   H             OH  OH
    /‾‾‾‾\             /‾‾‾‾\
HO<        >—CO—O<        >H
    \____/             \____/
   HO   H              H  CO²H
```

la quale, è vero, non rinchiude nessun atomo di carbonio asimmetrico. Appunto per questa formula sarebbe ora di un interesse particolare di controllare una sintesi, atta a convalidarla direttamente. Secondo B. Hunt ([1]) l' acido digallico si formerebbe per mezzo dell'azione dell'acido bromoprotocatechico sul gallato potassico:

```
   HO   H                      OH  OH
    /‾‾‾‾\                      /‾‾‾‾\
HO<        >CO—O|K      Br|<        >H
    \____/                      \____/
   HO   H                      H  CO²H
```

L'acido bromoprotocatechico fu preparato, secondo Barth ([2]), facendo agire il bromo direttamente sull'acido protocatechico. L'acido cristallizza dall' acqua in aghi incolori, che fondono a 220°. Esso fu scaldato con un piccolo eccesso di gallato potassico ed alcool, per 5 a 6 ore a ricadere, ovvero in tubo chiuso a 100°, o in soluzione acquosa in tubo chiuso a 100-105°, senza che i due corpi avessero agito fra di loro. Quasi mi rincresce, che questa proposta di sintesi non abbia potuto trovare conferma coi miei sperimenti.

([1]) Journ. chim. Soc. 1885 48, 1228.
([2]) Ann. d. Chem. 1867 142, 246.

Dal prodotto delle reazioni, esaurito anche sino agli ultimi residui, acido digallieo non poteva essere ottenuto.

La soluzione acquosa non troppo allungata dall'acido bromoprotocatechico precipita l'albumina, la colia ed il solfato di chinina. Questi precipitati, già col loro aspetto, possono essere distinti dai precipitati più consistenti prodotti dall'acido digallico; ma Hunt si è torse fatto indurre in errore da queste reazioni. Non ha eseguita nessuna analisi del suo acido. A differenza dell'acido tannico, l'acido bromoprotocatechico *non* viene precipitato, dalla sua soluzione acquosa, per mezzo dei sali neutri di sodio o di potassio.

Dopo che la formula chetonica dell'acido tannico non si è dimostrata ammissibile e non potendosi trovare una formula a carbonio asimmetrico — e anche già prima — fu emesso il dubbio, se la rotazione ottica dell'acido tannico non potesse essere dovuta ad una sostanza estranea, forse allo stesso glucosio. La seguente considerazione dimostra tale supposizione non essere sostenibile. Una parte dei miei preparati di acido tannico fu analizzata e mi è conosciuto il tenore in acido tannico puro. Volendosi ammettere che nel preparato al 96 $^0/_0$ di acido e di $0^0,67$ di rotazione, la rotazione sia dovuta ai soli 4 p. c. di sostanza estranea, allora è da notarsi, che questi 4 p. c. non fanno che 0,04 p. c. della soluziofie all'un p. c. A questa piccola quantità apparterebbe per 100 mm. di lunghezza la rotazione di $0^0,67$. Per una soluzione di questa sostanza all'*un* p. c. si calcolerebbe perciò per 100 mm. una rotazione di $16^0,75$. Ma tale rotazione sarebbe all'incirca 32 volte quella del glucosio e si aggiunga che sino ad oggi non si conosce nessun composto che possegga nemmeno approssimativamente una rotazione così forte. Lo stesso si dica riguardo alla possibile presenza di colla vegetale, che del resto gira a sinistra e che, per la sua natura, non potrebbe essere ammessa in una soluzione di acido tannico.

Egli è perciò evidente che la rotazione spetta allo stesso acido tannico. L'ho per altro ripetutamente provato facendo bollire, col ventesimo del volume di acido cloridrico, una soluzione di acido tannico, per quale la rotazione era stata determinata. Compiuta la trasformazione in acido gallico, si trovava anche totalmente sparita la rotazione. Si sa che glucosio o corpi simili richiedono un'ebollizione prolungata con acido cloridrico abbastanza concen-

trato, per essere distratti sino all' inattività ottica. Adoperando l'acido fortemente allungato, come nel caso presente, la decomposizione completa probabilmente non sarebbe raggiunta.

Firenze, Istituto di Studi Superiori.

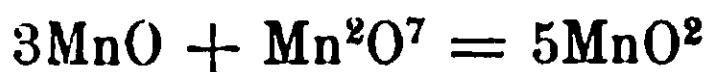
Intorno alla determinazione del manganese nelle soluzioni manganose e permanganiche;

di A. LONGI e S. CAMILLA.

(*Giunta l' 11 novembre 1896*).

Nel corso di alcuni nostri lavori sull'azione dell'acido cromico sugli iposolfiti e sui tionati ci siamo trovati nella necessità di determinare l'acido cromico in presenza di acido permanganico. Non avendo trovato registrato nella letteratura alcun metodo che si prestasse al nostro caso, pensammo di ricorrere alla riduzione dell'acido permanganico per mezzo dei sali manganosi, giacchè verificammo che, operando in soluzione neutra oppure leggermente acidulata con acido nitrico od acetico, il permanganato può essere completamente ridotto senza che il precipitato formatosi contenga traccio di cromo riconoscibili per la reazione del perossido di piombo in condizione alcalina. Noi pensammo quindi di applicare alla determinazione dell'acido permanganico il metodo proposto da Gensard (1) e felicemente modificato da Volhard (2) per la determinazione dell'ossido manganoso. Però, nonostante che il metodo d Volhard sia stato accettato con molto favore dalla generalità degli analisti, pure esso fu oggetto di acerbe critiche per parte di C. Meineke (3) e quindi noi, avanti di eseguire le prove per la sua applicazione alla determinazione dell'acido permanganico, volemmo assicurarci del valore dei rimproveri che ad esso erano stati rivolti.

Com'è noto, affinchè l'acido permanganico e l'ossido manganoso reagiscano completamente secondo l'equazione:

$$3MnO + Mn^2O^7 = 5MnO^2$$

affinchè quindi tutto il manganese si trovi nel precipitato allo stato di perossido, è necessario, secondo Volhard, aggiungere alla soluzione manganosa una certa quantità di sale d'una base forte. Volhard

(1) Bulletin de la soc. chim. de Paris [2] 1, 88.
(2) Liebig's Annalen 1879 CXCVIII, 318.
(3) Repertorium d. analy. Chem. 1885, V, 1-13.

preferisce l'impiego del solfato di zinco sulle quantità di 1 gr. per 200 cc. di soluzione manganosa non contenente più di gr. 0,05 di manganese.

La soluzione manganosa si acidula con 3-4 gocce di acido nitrico d. 1,2 e si riscalda fino all'ebollizione. Si allontana allora dal fuoco e si versa in essa la soluzione di permanganato fino a che il liquido soprastante al precipitato sia distintamente colorato in rosa.

Volhard dichiara che l'aggiunta di acido nitrico non è sempre assolutamente necessaria : se i materiali impiegati, e specialmente l'acqua, sono puri e del tutto privi di sostanze organiche, è del tutto indifferente che la precipitazione si compia in soluzione acida o neutra. Però in soluzione neutra la titolazione è resa impossibile ancora della più piccola quantità di sostanze organiche poichè esse impediscono l'addensarsi del precipitato formatosi e quindi la chiarificazione del liquido. Ancora se le soluzioni si filtrano per carta, l'aggiunta di permanganato produce una *dunkelrothbraune trübesauce* che non si chiarifica nemmeno per un giorno di digestione a caldo. Secondo Volhard, questo inconveniente viene evitato se alla soluzione manganosa si aggiungono alcune gocce di acido nitrico.

Le ultime affermazioni di Volhard non furono in tutto confermate dalle nostre esperienze. In rapporto agli effetti dell'acido nitrico abbiamo anzi verificato precisamente il contrario.

Noi vedemmo che compiendo la precipitazione in soluzioni precedentemente sbattute con pappa di carta e dipoi decantate, i precipitati stentano molto a deporsi ed i liquidi non divengono limpidi che dopo un riposo di molte ore, ma in questo caso l'acido nitrico non è capace affatto di riparare all'inconveniente. Se poi le stesse soluzioni si filtrarono per separare da esse le fibre sospese, noi constatammo che, compiendo la precipitazione senza aggiunta di acido, i precipitati si depongono assai presto ed i liquidi divengono perfettamente limpidi, mentre che con l'aggiunta di acido nitrico i liquidi rimangono più o meno torbidi per diverse ore. Come pure avvenne di osservare che, ancora compiendo le precipitazioni in condizioni normali, l'acido nitrico ritarda talvolta la deposizione dei precipitati anzichè accelerarla.

L'acido nitrico può essere dunque di danno anzichè di vantaggio agli effetti della chiarificazione dei liquidi, mentre che per questo scopo abbiamo riconosciuto utilissima l'aggiunta del solfato di zinco.

Eseguendo la reazione in liquidi nei quali non fu aggiunto solfato di zinco, si ha non solo l'inconveniente della precipitazione di una parte del manganese allo stato di ossido manganoso, ma bensì ancora l'altro che i liquidi non si chiarificano mai in modo da permettere di giudicare esattamente se essi siano o no colorati.

Circa all'influenza dell'acido acetico Volhard dichiara essere da criticarsi il suo impiego poichè esso viene a caldo ossidato dal permanganato, ed una tale prescrizione noi la troviamo troppo tassativa, giacchè se può essere giusta pel caso di una separazione del ferro dal manganese col metodo degli acetati, non lo è per quello nel quale si fosse acidulata la soluzione manganosa con piccola quantità di acido acetico. Interessandoci di conoscere se in tali condizioni fosse possibile eseguire le titolazioni con permanganato, noi ottenemmo risultati che si può dire in niente differiscano da quelli ottenuti con soluzioni neutre o nitriche.

Una delle prime osservazioni fatte da Meineke al metodo di Volhard riguarda la colorazione rosa che assume il liquido a reazione compiuta, colorazione che Volhard dice essere persistente per lungo tempo, mentre che Meineke afferma che essa non resiste più di dieci minuti.

Nelle numerose determinazioni da noi oseguite abbiamo frequentemente osservato che una colorazione rosa assai debole scompare dopo qualche tempo, mentre che una colorazione più distinta, quale può ottenersi con 0,1 o 0,2 cc. di $KMnO^4 \frac{N}{10}$ in 200 cc. di liquido, perdura ancora dopo 12 ore: in generale deve dirsi che ancora noi, come altri [1], abbiamo verificato che la colorazione perdura sempre un tempo sufficiente a permettere di afferrare esattamente il termine della reazione.

Noi sperimentammo il metodo di Volhard tanto con soluzioni di solfato che di cloruro manganoso. Circa gr. 28 di $MnSO^4, 4H^2O$ e gr. 28 di $MnCl^2, 4H^2O$ furono respettivamente disciolti in acqua, si aggiunse alle soluzioni un poco di ossido di zinco e dopo agitazione si filtrarono. I liquidi filtrati furono diluiti fino a 5 litri.

[1] Mohr - Classen, " Titrirmethode " 6ᵉ Aufl., p. 223.
Giorgis, " Sul dosamento del manganese e del cromo nei prodotti siderurgici ". Gazz. chim. 1896.

In ciascuna soluzione fu determinato il manganese col metodo di Jannasch e Mac Gregory [1].

50 cc. di soluzione di solfato dettero :

I. gr. 0,1338 di Mn^2O^3
II. gr. 0,1332 di Mn^2O^3 } = gr. 1,85884 di Mn per litro.

50 cc. di soluzione di cloruro dettero :

I. gr. 0,1050 di Mn^2O^3
II. gr. 0,1042 di Mn^2O^3 } = gr. 1,45645 di Mn per litro.

Non avendo a nostra disposizione solfato di zinco affatto indifferente al permanganato, noi disciogliemmo 200 gr. in circa 600 cc. di acqua e nella soluzione riscaldata all'ebollizione versammo permanganato fino a debole colorazione rosa; quindi aggiungemmo ossido di zinco, agitammo e lasciammo in riposo per 12 ore. Il liquido completamente decolorato si filtrò e si portò con acqua al volume di un litro.

A determinata quantità di soluzione manganosa aggiungemmo 5 cc. di soluzione di solfato di zinco (a gr. 1 di $ZnSO^4$, $7H^2O$) e tanta acqua da portare al volume di 200 cc. Attenendoci alle prescrizioni di Volhard, la quantità di manganese impiegato fu sempre inferiore a gr. 0,05 per 200 cc. di liquido di prova.

I liquidi, posti in matracci Erlenmeyer di 500 cc. si riscaldarono fino all'ebollizione, si tolsero i matracci dal fuoco e si versò in essi soluzione $\frac{N}{10}$ di $KMnO^4$ fino a produzione di una colorazione rosa che persisteva ancora riponendo i matracci sulle fiamme e, con continua agitazione, riscaldando i liquidi fino quasi all'ebollizione. Con soluzioni neutre il permanganato viene immediatamente ridotto fino dalle prime aggiunte, mentre che con soluzioni nitriche si verifica un fatto simile a quello che si osserva nella titolazione del permangato coll'acido ossalico. Fintatochè la ossidazione dell'ossido manganoso non è prossima al suo termine, i liquidi soprastanti al precipitato sono torbidi e colorati in giallo più o meno bruno. Avvicinandosi il termine della reazione, i liquidi si fanno sempre più limpidi, fino a che a reazione quasi completa si verifica che i precipitati si depongono assai prontamente ed i liquidi soprastanti sono perfettamente limpidi ed incolori.

[1] Journal f. prak. Chem. NF. 1891, XLIII, 402.

Questo comportamento permette quindi di avere un sicuro indizio dell'approssimarsi del termine della reazione e rende quindi possibile di eseguire fino dalla prima prova una esatta determinazione. Cade dunque con ciò il rimarco di Meineke secondo il quale il metodo di Volhard richiederebbe sempre una determinazione preliminare prima di giungere ad una determinazione esatta. La causa principale di tale necessità verrebbe dal fatto che una parte del precipitato aderisce fortemente al vetro in forma di bruna pellicola che impedisce di riconoscere la colorazione del liquido. Noi abbiamo però verificato che questo inconveniente avviene solo quando si adoprino matracci non perfettamente puliti, ma se invece i matracci sono lavati con soluzione solforica di acido cromico, l'adesione del precipitato alle pareti del vetro viene completamente impedita.

Se dopo compiuta la reazione si raffreddano i liquidi, si aggiunge ad essi joduro potassico ed acido cloridrico e si determina con $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ l'jodio posto in libertà, si verifica che il volume dell'iposolfito necessario per questa determinazione è precisamente identico a quello del $KMnO^4 \frac{N}{10}$ impiegato per l'ossidazione dell'ossido manganoso

Questo fatto aveva per noi una speciale importaza, giacchè proponendoci di applicare il metodo alla determinazione dell'Mn^2O^7 in presenza di CrO^3, poteva verificarsi che una eccessiva quantità di quest'ultimo corpo o la presenza di altre combinazioni metalliche colorate non permettessero di avvertire con sufficiente esattezza od impedissero affatto di giudicare della completa soluzione dell'Mn^2O^7. In questi casi avremmo potuto ricorrere alla determinazione jodometrica del precipitato separato per filtrazione dalla soluzione cromica.

Circa al modo di filtrazione noi provammo in prima coll'amianto, ma l'abbandonammo giacchè, non contenendo i liquidi un eccesso di permanganato, constatammo che il metodo più pratico della carta non portava ad inconveniente alcuno. Se la quantità di precipitato è molto piccola si può versare in un matraccio insieme col filtro; se invece la quantità del precipitato è più considerevole si può sfondare il filtro e spingere il precipitato in un matraccio

per mezzo di acqua calda e della pissetta. Così facendo, si verifica talvolta che una minima parte del precipitato rimane aderente presso la punta del filtro là dove fu operata la rottura ed allora, per evitare perdite, è necesssario spingere pure nel matraccio qualche straccetto di carta. Quest'ultimo sistema fu quello da noi generalmente adottato.

Ai precipitati, sospesi in circa 150-200 cc. di acqua, si aggiunsero 10 cc. di KJ al 5 $^0/_0$ e 10 cc. di HCl d. 1,2 ed immediatamente e continuamente agitando, versammo la solusione di iposolfito. In questo modo i precipitati, specialmente se sono di formazione recente, si disciolgono molto facilmente ed i liquidi divengono prestissimo limpidi. Si aggiunge $Na^2S^2O^3$ fino a che i liquidi siano eggermente colorati in giallo, si versa allora qualche goccia di amido solubile all' 1 $^0/_0$ e quindi si continua a versare iposolfito fino a che un' ultima goccia produca la scomparsa della colorazione bleu.

I risultati ottenuti con la soluzione di solfato manganoso furono :

		Soluzione di $MnSO^4$	Mn corrispondente	Titolazione diretta		Determinazione iodometrica sul precipitato	
				$KMnO^4$ $\frac{N}{10}$	Mn trovato	$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{10}$	Mn trovato
		cc.	gr.	cc.	gr.	cc.	gr.
Senza aggiunta di acidi	1	25	0,04647	27,80	0,04587	27,60	0,04554
	2	"	"	27,75	0,04578	27,55	0,04545
	3	20	0,03717	22,25	0,03671	21,90	0,03613
	4	"	"	22,25	0,03671	22,05	0,06338
	5	"	"	22,30	0,03680	22,15	0,03654
	6	10	0,01858	11,20	0,01848	11,00	0,01815
	7	"	"	11,20	0,01848	11,10	0,01821
Con aggiunta di acido nitrico	8	25	0,04647	27,50	0,04537	27,30	0,04505
	9	"	"	27,60	0,04554	27,25	0,04496
	10	20	0,03717	22,23	0,03668	22,00	0,03630
	11	"	"	22,20	0,03663	21,90	0,03614
	12	"	"	22,20	0,03663	22,00	0,03630
	13	10	0,01858	11,10	0,01821	10,90	0,01798
	14	"	"	11,00	0,01815	10,70	0,01766
Con aggiunta di acido acetico	15	25	0,04647	27,75	0,04578	27,65	0,04562
	16	"	"	27,70	0,04570	27,40	0,04561
	17	20	0,03717	22,25	0,03671	22,00	0,03630
	18	"	"	22,35	0,03687	22,15	0,03654
	19	"	"	22,25	0,03671	22,05	0,03638
	20	10	0,01858	11,15	0,01840	10,95	0,01806
	21	"	"	11,10	0,01821	11,00	0,01815

Queste determinazioni furono ripetute con la soluzione di cloruro manganoso. A questo riguardo Volhard dichiara che mentre impiegando $MnSO^4$ si ottiene un precipitato rosso-bruno, impiegando invece $MnCl^2$ la colorazione del precipitato è rosso-fuxina. Quantunque una tale osservazione sia priva di importanza pratica, pure

dobbiamo avvertire che tanto coll'impiego del solfato che del cloruro, qualunque fosse la quantità non ci avvenne mai di ottenere differenze nella colorazione dei precipitati : in tutti i casi il loro colore fu il rosso bruno.

		Soluzione di $MnCl^2$	Mn corrispondente	Titolazione diretta		Determinazione iodometrica sul precipitato	
				$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Mn trovato	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$	Mn trovato
		cc.	gr.	cc.	gr.	cc.	gr.
Senza aggiunta di acidi	1	25	0.03641	21,65	0,03572	21,50	0,03567
	2	"	"	21,70	0,03580	21,40	0,03531
	3	20	0.02913	17,45	0,02879	17,20	0,02838
	4	"	"	17.40	0,02871	17,15	0,02829
	5	"	"	17,40	0,02871	17,25	0,02846
Con aggiunta di acido nitrico	6	25	0,03641	21,80	0,03597	21,45	0,03539
	7	"	"	21,70	0,03580	21,40	0,08531
	8	20	0,02913	17,30	0,02854	17,30	0,02854
	9	"	"	17,30	0,02854	17,10	0,02821
	10	"	"	17,40	0,02871	17,15	0,02829
Con aggiunta di acido acetico	11	25	0,03641	21,70	0.03580	21,30	0,03514
	12	"	"	21,80	0,03597	21,45	0,03539
	13	20	0,02913	17,50	0,02887	17,30	0,02854
	14	"	"	17,40	0,02871	17,20	0,02833
	15	"	"	17,45	0,02879	17,15	0,02829

Dai risultati sopra registrati devesi concludere che tanto il metodo di Volhard per titolazione diretta, come quello della determinazione jodometrica dei precipitati nel modo da noi praticato, permettono una esatta determinazione del manganese ancora che esso si trovi nei liquidi di prova in quantità assai piccola (gr. 0,0929 per litro).

Il rilievo più rimarchevole fatto da Meineke al metodo di Volhard riguarda la quantità di solfato di zinco necessaria ad impedire la precipitazione del manganese allo stato di ossido manganoso. Dall'analisi di due precipitati ottenuti col metodo di Volhard, da Meineke presentate, si calcola che essi conterrebbero in media 61,41 % di MnO e 13,81 % di ZnO, per cui 1 gr. di $ZnSO^4$, $7H^2O$ contenente gr. 0,226 di Zn dovrebbe essere più che sufficiente per ottenere un precipitato normale, giacchè gr. 0,05 di Mn (quantità massima prescritta da Volhard per ogni determinazione) richiederebbe appena gr. 0,0116 di Zn. Però nonostante che lo zinco sia sufficiente quando stia coll'Mn nel rapporto 2,33 : 10 (1), pure in realtà, afferma Meineke, è necessario un eccesso molto grande di zinco per ottenere un precipitato privo di MnO, ed una affermazione è poco in accordo con i risultati delle analisi dei precipitati per le quali fra ossido manganoso ed ossigeno disponibile si calcolano i seguenti rapporti :

$$\frac{MnO}{O} = \frac{0,872}{0,867} , \frac{0,857}{0,850}$$

i quali stanno a dimostrare che tutto il manganese si trova allo stato di perossido o che soltanto una traccia di esso si trova tuttora a quella di ossido di manganoso (2).

A Meineke è evidentemente sfuggita una tale considorazione e basa il suo asserto sui risultati di alcune determinazioni nelle quali, avendo impiegato da 1 a 30 gr. di solfato di zinco, verificò che la quantità di permanganato necessaria andò aumentando coll'aumento di quella del solfato.

(1) Nel testo leggesi 10 : 4.

(2) È da osservarsi che Meineke, quantunque nel corso della sua memoria citi assai spesso i risultati di analisi ponderali, pure non si è dato alcuna cura di dare indicazioni sui metodi da lui tenuti.

Questo rilievo di Meineke fu trovato giusto da Giorgis; e Classeu, riferendo sul metodo di Volhard, confonde a questo riguardo le prescrizioni dell' autore con quelle di Meineke e registra come quantità necessaria di solfato di zinco quella di 25 a 30 grammi.

I risultati da noi ottenuti per l'aggiunta di 150 cc. di soluzione di solfato di zinco (= 30 gr. di sale) furono i seguenti:

		Soluzione di $MnSO^4$ cc.	Mn impiegato gr.	Titolazione diretta: $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ cc.	Mn trovato gr.	Determinazione iodometrica sul precipitato: $Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{10}$ cc.	Mn trovato gr.
Senza aggiunta di acido	1	20	0,03717	22,40	0,03696	22,10	0,03646
	2	"	"	22,30	0,03680	22,05	0,03638
Con aggiunta di acido nitrico	3	"	"	22,40	0,03696	22,00	0,03630
	4	"	"	22,20	0,03663	22,15	0,03653
Con aggiunta di acido acetico	5	"	"	22,25	0,03671	22.10	0,03646
	6	"	"	22,50	0,03712	22,20	0,03663
		Soluzione di $MnCl^2$ cc.					
Senza aggiunta di acido	7	20	0,02913	17,40	0,02871	17,20	0,02838
	8	"	"	17,45	0,02879	17,20	0,02838
Con aggiunta di acido nitrico	9	"	"	17,40	0,02871	17,10	0,02821
	10	"	"	17,40	0,02871	17,20	0,02838
Con aggiunta di acido acetico	11	"	"	17,30	0,02854	17,00	0,02805
	12	"	"	17,45	0,02879	17,15	0,02829

Com' era logico prevedere le esperienze non hanno confermato l'affermazione di Meineke, giacchè abbiamo trovato che tanto coll'impiego di 1 gr. come di 30 gr. di $ZnSO^4$, $7H^2O$ tutto il manganese. quandò si trovi in quantità minore di gr. 0,05, precipita allo stato di perossido. Tanto con 1 che con 30 gr. di $ZnSO^4,7H^2O$ abbiamo costantemente ottenuto risultati concordanti e leggermente in meno, per cui non potrebbe spiegarsi l'aumento del permanganato coll'aumentare del solfato di zinco trovato da Meineke, che attribuendolo ad impurità di quest'ultimo sale, giacchè non risulta che l'autore siasi assicurato della completa indifferenza del suo solfato di zinco all'azione dell'acido permanganico (1).

Merita in fine di essere notato che l'impiego di 30 gr. di solfato di zinco è, sul finire della reazione, resa più lenta la ossidazione delle ultime quantità di ossido manganoso e quindi più difficile apprezzare il termine della titolazione. Noi perciò in questo caso arrestammo l'aggiunta del permanganato quando il liquido riscaldato fin quasi all'ebollizione e fortemente agitato continuava a rimanere colorato dopo 5 o 6 minuti di riposo.

Una condizione essenziale per l'ottenimento di attendibili risultati sarebbe, secondo Volhard, che i liquidi di prova non contenessero una quantità di cloruri superiore a quella corrispondente a gr. 0,5 di Cl per litro, altrimenti il termine della reazione sarebbe meno sicuro perchè la colorazione, ancora dopo la completa precipitazione dell'Mn non sarebbe permanente che per alcuni minuti. Meineke invece avrebbe trovato una aggiunta di cloruro di zinco fino ad una quantità equivalente a 14 gr. di Cl per litro non nuocerebbe affatto alle determinazioni. Volendo noi decidere questa questione, abbiamo proceduto in modo quasi identico a quello ottenuto da Meineke.

Fu impiegata una soluzione di $ZnCl^2$ preparata neutralizzando 50 cc. di HCl d. 1,19 con ZnO e portando a litro. 20 cc. di tale soluzione equivalevano quindi ad 1 cc. di HCl.

A 20 cc. di soluzione di cloruro manganoso si aggiunsero qnantità varie di soluzione di cloruro di zinco equivalenti ad 1 fino a 10 cc. di acido cloridrico e quindi 3-4 gocce di acido nitrico.

(1) Avendo avuto a mano campioni di solfato di zinco forniti come puri da diverse fabbriche, abbiamo trovato che tutti riducevano più o meno fortemente il permanganato.

Nelle prime cinque prove qui sotto registrate si aggiunse acqua fino all'ottenimento di 220 cc. di liquido.

A differenza di Meineke che, per ciascuna prova eseguita in queste condizioni, aggiunse pure 30 gr. di solfato di zinco, noi tralasciammo l'aggiunta di questo sale poichè 20 cc. della soluzione di $ZnCl^2$ contenevano già una quantità di Zn equivalente ad oltre 3 gr. di $ZnSO^4$., $7H^2O$.

	Soluzione di $ZnCl^2$ cc.	$KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ cc.
1	20	17,30
2	50	17,30
3	100	17,40
4	150	17,45
5	200	17,40

In queste prove noi non notammo alcuna difficoltà nell'apprezzamento del termine della reazione ed i risultati ottenuti coll'impiego di una quantità di $ZnCl^2$ corrispondente a 10 cc. di HCl (circa gr. 17,5 di Cl per litro) si può dire che non differiscano affatto da quelli ottenuti con liquidi nei quali non era stata fatta alcuna aggiunta di $ZnCl^2$.

In rapporto dunque alla influenza dei cloruri noi ci troviamo completamente d'accordo con Meineke.

Un ultimo rimarco fatto da Meineke riguarda la stabilità del precipitato. Secondo Meineke, dopo la completa precipitazione avviene una decomposizione del precipitato formatosi con sviluppo di ossigeno e soluzione di una parte del Mn sotto forma di sale manganoso.

Vedute le condizioni di tempo e di modo con le quali Meineke sarebbe venuto ad una tale conclusione, il fatto non avrebbe avuto nessuna importanza agli effetti della determinazione col metodo quale è prescritto da Volhard; per noi invece era di speciale interesse il constatare se tale decomposizione ne avenisse realmente.

A dodici distinti porzioni di 20 cc. di soluzione di $MnSO^4$ si aggiunsero 5 o 150 cc. di soluzione di $ZnSO^4$, si portò con acqua al volume di 200 cc., si versarono 3-4 gocce di HNO^3 e si titolò con $KMnO^4$ nel solito modo. I precipitati si filtrarono e si titolarono dopo 1 fino a 6 giorni.

	Titolazione diretta	Determinazione iodometrica del precipitato	
	$KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Dopo giorni	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.
Con 1 gr. $ZnSO^4$, $7H^2O$	22,25	1	21,95
	22,20	2	22,00
	22,20	3	21,90
	22,35	4	21,85
	22,20	5	22,00
	22,15	6	21,90
Con 30 gr. $ZnSO^4$, $7H^2O$	22,20	1	22,00
	22,35	2	22,00
	22,35	3	22,05
	22,25	4	21,95
	22,30	5	22,00
	22,40	6	22,05

Nello spazio di 6 giorni dunque e per digestione alla temperatura ordinaria i precipitati non cambiarono affatto di composizione. Però queste non erano precisamente le condizioni nelle quali Meineke aveva sperimentato: egli avrebbe osservato che facendo digerire a bagno maria il liquido rosa in seno al quale si è precipitato il manganese, la colorazione scompare e riaggiungendo permanganato la colorazione prodotta di nuovo scompare dopo qualche tempo. Continuando in questo modo per alcuni giorni, egli avrebbe trovato uno strano punto di arresto quando la quantità di $KMnO^4$

aggiunto in più era pervenuta circa al 30 %. Facendo poi digerire a caldo le prove senza ulteriore aggiunta di $KMnO^4$, egli avrebbe notato un non interrotto sviluppo di ossigeno, nel liquido filtrato avrebbe trovato ossido manganoso e nel precipitato una quantità di ossigeno disponibile assai minore di quella corrispondente al permanganato complessivamente impiegato.

I risultati delle nostre esperienze sono in assoluto disaccordo con le affermazioni di Meineke.

Compiuta la precipitazione del manganese, noi riscaldammo per oltre 24 ore a bagno maria frequentemente agitando. Durante questo tempo i liquidi si decolorarono, ma non notammo mai alcuno sviluppo di gas. Nei liquidi separati dal precipitato non trovammo traccia di manganese e si colorarono permanentemente con la semplice aggiunta di 0,1 o 0,2 cc. di $KMnO^4 \frac{N}{10}$.

Coi precipitati ottenuti eseguimmo le determinazioni jodometriche nel solito modo. I risultati avuti con 25 cc. di soluzione di solfato manganoso dimostrano in modo non dubbio che nemmeno per digestione a caldo i precipitati non subiscono decomposizione alcuna (1).

		Titolazione diretta $KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Determinazione iodometrica $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.
Senza aggiunta di acido	1	27,80	27,60
	2	27,75	27,65
Con aggiunta di acido nitrico	3	27,70	27,65
	4	27,80	27,65

(1) Abbiamo provato che ancora facendo la precipitazione a freddo si richiede la stessa quantità di $KMnO^4$ e per le determinazioni iodometriche, prontamente eseguite, si consumano le stesse quantità di $Na^2S^2O^3$. Notiamo però che non è pratico operare in queste condizioni perchè i precipitati sono polverulenti, non si decompongono bene e nei primi istanti passano in parte a traverso ai filtri.

Circa alla quantità di manganese che devono contenere i liquidi di prove Volhard prescrive, come fu detto, un massimo di gr. 0,25 per litro. Esaminando però il lavoro di Meineke si rileva che, considerato il titolo delle soluzioni da lui impiegate senza ulteriore diluizione, egli avrebbe sperimentato con liquidi contenenti perfino gr. 7,45 di Mn per litro.

Tenuto conto della diluizione a 200 cc., noi abbiamo trovato che le determinazioni possono perfettamente eseguirsi ancora quando i liquidi di prova contengano una quantità di manganese quasi tripla del limite massimo stabilito da Volhard [1].

	Soluzione di $MnSO^4$	Mn impiegato	Titolazione diretta		Determinazione iodometrica sul precipitato	
			$KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Mn trovato gr.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.	Mn trovato gr
	gr.	gr.				
1	30	0,05576	33,60	0,05544	33,50	0,05527
2	"	"	33,30	0,05494	33,25	0,05486
3	35	0,06506	39,00	0,06435	38,95	0,06427
4	"	"	39,20	0,06468	39,10	0,06451
5	40	0,07435	45,00	0,07425	45,10	0,07441
6	"	"	44,75	0,07384	44,50	0,07342
7	50	0,09294	55,75	0,09149	55,45	0,09149
8	"	"	55,10	0,09091	54,85	0,09050
9	75	0,13941	83,85	0,13835	83,70	0,13810
10	"	"	84,15	0,13885	84,00	0,13860
	Soluzione di $MnCl^2$ cc.					
11	75	0,10923	66,00	0,10890	65,50	0,10807
12	"	"	65,95	0,10881	65,45	9,10799
13	100	0,14564	87,50	0,14437	87,25	0,14396
14	"	"	87,40	0,14421	87,20	0,14388

[1] Per queste determinazioni fu aggiunta una quantità doppia di solfato di zinco (2 gr.) e per le determinazioni iodometriche una quantità di KJ non inferiore ad 1 grammo.

Fino dunque ad un titolo di gr. 0,7282 per litro, i precipitati si depongono bene ed i liquidi soprastanti si chiarificano così prontamente da permetere di afferrare in modo perfetto il termine della reazione. Determinare il manganese in liquidi più concentrati noi non lo crediamo conveniente in causa di una eccessiva quantità di precipitato e quindi non sappiamo spiegarci come Meineke abbia potuto eseguire titolazioni con quantità di manganese così forte da rendere il liquido quasi poltiglioso tanto più se si considera che egli avrebbe pure adoperato soluzioni di permanganato così intensamente colorate (1 cc.= fino a 8,9 cc. $KMnO^4 \frac{N}{10}$) che male si prestavano ad una esatta misurazione.

Le critiche di Meineke al metodo di Volhard, spinte perfino al modo rapido, elegante ed esattissimo col quale Volhard titola la soluzioae di $KMnO^4$, sono dunque a noi risultate del tutto ingiuste. Esse critiche non possono quindi avere avuto altro scopo che quello di giustificare le modificazioni da lui *precedentemente* proposte per la determinazione del manganese per mezzo del permanganato (1).

Nè ragioni di tempo, nè di regolarità nel procedimento della reazione, nè di esattezza nei risultati possono scusare la sostituzione di una determinazione per eccesso alla titolazione diretta, ancorachè per la volutazione dell' eccesso si eviti di ricorrere al poco logico uso della soluzione fortemente cloridrica di cloruro antimonioso, modificazione che non è nemmeno giustificata dai documenti analitici da Meineke presentati (2), giacchè non scorgesi in vero che i risultati ottenuti col suo metodo siano, di confronto alle determinazioni ponderali, migliori di quelli da lui stesso conseguiti col metodo di Volhard.

Per determinare il manganese allo stato di acido permanganico abbiamo usate le stesse soluzioni dà noi impiegate per la sua determinazione allo stato di sale manganoso.

A quantità determinate di $KMnO^4 \frac{N}{10}$ si aggiunsero 5 o 150 cc.

(1) Repertorium d. analy. Chem. 1883, III, p. 887.

(2) ivi 1883, III, p. 339 e 1885, V, p. 13.

di soluzione di solfato di zinco, quindi tant' acqua fino a portare al volume di 200 cc. e riscaldammo fino all' ebollizione. Tolti i matracci dal fuoco vi aggiungemmo la soluzione manganosa fino a che nel liquido fu scomparsa la colorazione dovuta al permanganato.

Questo metodo fu sperimentato sia lasciando neutra la soluzione permanganica, sia acidulandola con 3 o 4 gocce di acido nitrico d. 1,2, o con 5 gocce di acido acetico al 50 $^0/_0$, però, mentre l'aggiunta di acido acetico non porta alcun danno alla determinazione del manganese nelle soluzioni manganose, rende invece impossibile la determinazione di questo metallo nelle soluzioni permanganiche giacchè si verifica sempre una diminuzione considerevole nelle quantità di manganese ad esse relativa. Noi quindi ci limitiamo a registrare qui sotto i risultati ottenuti in condizione neutra o nitrica. Sui precipitati facemmo pure le determinazioni iodometriche ed a questo riguardo devesi osservare che mentre 1 cc. di $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ equivale a gr. 0,00165 di Mn nel caso di determinazioni da soluzioni manganose, corrisponde invece a gr. 0,0011 di Mn nel caso di determinazione da soluzioni permanganiche.

Determinazioni con soluzione di $MnCl^2$.

$$1 \text{ cc.} = 0,88259 \text{ cc. } KMnO^4 \frac{N}{10} = \text{gr. } 0,0009709 \text{ Mn.}$$

			$KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Mn corrispondente gr.	Titolazione diretta: Soluzione di $MnCl^2$ gr.	Titolazione diretta: Mn trovato gr.	Determinazione iodometrica sul precipitato: $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.	Determinazione iodometrica sul precipitato: Mn trovato gr.
Con 1 gr. $ZnSO^4, 7H^2O$	Senza aggiunta di acido	1	20	0,02200	23,20	0,02252	19,70	0,02167
		2	"	"	23,15	0,02247	19,81	0,02180
		3	10	0,01100	11,52	0,01118	9,91	0,01091
		4	"	"	11,65	0,01131	9,85	0,01083
		5	5	0,00550	5,90	0,00572	4,95	0,00544
		6	"	"	5,95	0,00577	4,93	0,00542
	Con aggiunta di acido nitrico	7	20	0,02200	23,20	0,02252	19,80	0,02178
		8	"	"	23,30	0,02262	19,92	0,02191
Con 50 gr. $ZnSO^4, 7H^2O$	Senza aggiunta di acido	9	20	0,02200	23,40	0,02271	20,00	0,02200
		10	10	0,01100	11,50	0,01116	10,00	0,01100
	Con aggiunta di acido nitrico	11	20	0,02200	23,50	0,02281	20,10	0,02211
		12	10	0,01100	11,60	0,01126	10,15	0,01116

Determinazioni con soluzione di $MnSO^4$.

1 cc. = 1,1265 cc. $KMnO^4 \frac{N}{10}$ = gr. 0,001239 Mn.

			$KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Mn corrispondente gr.	Titolazione diretta		Determinazione iodometrica sul precipitato	
					Soluzione di $MnSO^4$ cc.	Mn trovato gr.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.	Mn trovato gr.
Con 1 gr. $ZnSO^4, 7H^2O$	Senza aggiunta di acido	1	20	0,02200	18,10	0,02242	19,90	0,02189
		2	10	0,01100	9,10	0,01127	9,95	0,01094
		3	5	0,00550	4,50	0,00557	4,90	0,00589
	Con aggiunta di acido nitrico	4	20	0,02200	18,20	0,02254	19,86	0,02184
		5	10	0,01100	9,10	0,01127	9,90	0,01090
Con 30 gr. $ZnSO^4, 7H^2O$	Senza aggiunta di acido	6	20	0,02200	18,20	0,02254	20,05	0,02205
		7	10	0,01100	9,10	0,01127	9,98	0,01098
		8	5	0,00550	4,62	0,00572	4,90	0,00589
	Con aggiunta di acido nitrico	9	20	0,02200	18,30	0,02267	19,95	0,02194
		10	10	0,01100	9,20	0,01139	10,10	0,01111

Con questo resta dimostrato che, tanto per titolazione diretta con soluzioni manganose che per determinazione iodometrica sui precipitati, si può giungere ad esatte determinazioni del manganese contenuto in soluzioni permanganiche.

Ancora per queste determinazioni abbiamo trovato che l'aggiunta di solfato di zinco è indispensabile per ottenere il sollecito deporsi del precipitato e la chiarificazione del liquido, ma che agli effetti dell' esattezza dei resultati è indifferente che questo sale sia aggiunto nella quantità di 1 oppure di 30 gr. per 200 cc. di soluzione.

In questo caso ancora si è verificato che con le determinazioni jodometriche si ottengono risultati che sono completamente esatti o che dall'esattezza perfetta differiscono per una piccola frazione in meno.

Per titolazione diretta nelle soluzioni permanganiche si verifica che si ottengono risultati pure molto prossimi al vero ma che costantemente ne differiscono per una piccola frazione in più, mentre per quella fatta sui sali manganosi riscontrammo costantemente piccole differenze in meno.

L'aver noi constatato che può giungersi ad una esatta determinazione del manganese da quella dell'ossigeno disponibile contenuto nei precipitati è non soltanto interessante per lo scopo che noi ci proponiamo della determinazione dell' acido permanganico in presenza di acido cromico, ma acquista una speciale importanza per le determinazioni dell' ossido manganoso in presenza di quelli di nichel, di cobalto ed anche di piombo.

Le determinazioni ponderali del manganese per precipitazioue allo stato di carbonato, di solfato o di perossido presentano considevoli difficoltà sia per le filtrazioni, sia per l' ottenimento di precipitati perfettamente puri e ciò ancora quando si tratti di determinare il manganese in soluzioni non contenenti alcun altro metallo pesante. Il metodo di Jannasch da noi usato e col quale la precipitazione ed i lavaggi si compiono con facilità .e prontezza, si presta benissimo per soluzioni manganose pure o contenenti quantità piccole di altri metalli che in soluzione ammoniacale non precipitati dall' acqua ossigenata, ma questo metodo come pure

l'altro simile da Jannasch stesso proposto più recentemente [1] non sono privi di inconvenienti per causa della tenacità con la quale l'MnO^2 precipitato ritiene gli altri ossidi metallici.

In tali casi non solo non potrebbesi applicare il metodo di Volhard ma nemmeno quelli modificati da Meineke e da Giorgis [2] sia perchè i metalli sopracitati non possono eliminarsi coll' ossido di zinco, sì per causa della colorazione che alcuni di essi impartirebbero ai liquidi, sia infine perchè essi in condizione alcalina riducono il permanganato. In presenza di tali metalli noi crediamo (cosa che ci proponiamo di verificare) che possa ricorrersi alla determinazione jodometrica del precipitato ottenuto per mezzo del permanganato in liquidi leggermente acidi per acido nitrico, poichè in tali condizioni nè l'ossido di piombo, nè quelli cobaltoso e nicheloso sono capaci di ridurre l'acido permanganico ed un tal metodo, veduto il rapporto esistente in questo caso fra l'ossigeno disponibile ed il manganese precipitato (1 : 0,6) dovrebbe verosimilmente fornire risultati ancor migliori dei metodi simili usati per l'analisi della pirolusite.

Roma. Laboratorio Chimico Municipale. Ottobre 1896.

Intorno alla dilatazione nella soluzione dei sali ammoniacali e dell'iposolfito sodico;

ricerche di UGO SCHIFF ed U. MONSACCHI.

(*Giunta il 3 ottobre 1896*).

È generalmente noto, che la soluzione dei corpi solidi nell'acqua è, nella maggior parte dei casi, accompagnata di una contrazione in questo senso, che la soluzione formata occupa un volume più piccolo, che non occupa, prima della soluzione, la somma dei componenti entranti in combinazione.

Michel e Krafft [3], per i primi, (1854) osservarono una *dilata-*

[1] Beri. Ber. 1891, XXIV, 8204 e 8945.
[2] Gazz. chim. ital. 1898, XXIII, I, p. 277.
[3] Michel e Krafft, Ann. chim. phys. (8) 41, p. 471.

zione per la soluzione del cloruro ammonico, ma a tale osservazione non si dava molta importanza. Il modo indiretto, col quale i detti autori conseguirono i loro valori ponderali non infondeva gran fiducia ed i resultati che raggiunsero riguardo alle relazioni volumetriche nell'allungamento delle soluzioni saline, si trovarono in contradizione con fatti bene e molte volte osservati da altri. Pochi anni più tardi (1858) l'osservazione sulla dilatazione nella formazione delle soluzioni acquose di cloruro ammonico fu confermata da uno di noi e per alcune soluzioni la dilatazione fu anche determinata quantitativamente ([1]). Quasi contemporaneamente G. T. Gerlach ([2]) pubblicò una tabella sul peso specifico delle soluzioni di cloruro ammonico, sulla quale egli osserva: " Si noti che le differenze nei pesi specifici delle soluzioni di sale ammonico per una eguale differenza di concentrazione, diminuiscono, mentre che tali differenze aumentano per tutti gli altri sali ".

Questa osservazione, senza che sia detto espressamente, rinchiude una conferma quanto alle relazioni eccezionali di volume nella formazione delle soluzioni acquose di sale ammonico.

Quel che si sapeva allora riguardo ad altri sali ammonici in ispecie sul solfato ammonico, entrava nella regola generale. Molto più tardi (1883) W. W. Nicol ([1]) tornò su tale concetto, però senza conoscere i lavori dei suoi predecessori. Trovò anch'egli dilatazione per le soluzioni di sale ammonico e nel tempo stesso diede delle determinazioni per bromuro e joduro ammonico, sulle quali torneremo in seguito.

Quanto alle soluzioni dei sali metallici, resulta dalle osservazioni di Gerlach e di U. Schiff, che si ha dilatazione per le soluzioni più concentrate di cloruro magnesico. Oltre a ciò, dilatazioni notevoli sono state osservate e misurate da U. Schiff ([2]) per le soluzioni soprasature di sali, che rinchiudono molt'acqua di cristallizzazione, come per es. per il solfato magnesico ed il carbonato sodico. Per

([1]) U. Schiff, " Sui cambiamenti di volume nella soluzione di sali ". Ann. d. Chem. **109**, pag. 825 e **112**, pag. 849.

([2]) Gerlach, " Specif. Gewicht von Salzlösungen " ecc. Friburgo 1859. Lo stesso autore ha pubblicata una collezione di tabelle nello Zeitschrift f. anal. Chem. **27**, p. 271 (1888).

([3]) Nicol, Beiblätter (1888) **7**, pag. 567.

([4]) U. Schiff, " Intorno alla teoria delle soluzioni soprasature ". Ann. d. Chem. (1959) **111**, pag. 68.

altri sali simili, per es. il cloruro calcico e l'iposolfito sodico, le dilatazioni per le soluzioni più concentrate e soprasature possono essere facilmente calcolate dalle formule allora pubblicate (1).

In quest'ultimo tempo Lecoq de Boisbaudran (2), pure senza conoscere i lavori anteriori, s'è occupato dei cambiamenti di volume nelle soluzioni fortemente soprasature. Le sue osservazioni confermano quelle più antiche dell'uno di noi. Quanto all'iposolfito di soda noi confronteremo in seguito la curva tracciata da Lecoq di Boisbaudran con quella che resulta dalle determinazioni antiche di U. Schiff.

L'interesse che chimici e fisici annettono di bel nuovo al portamento delle soluzioni ci ha indotto a riprendere queste ricerche antiche e ad estenderle pure su composti analoghi all'ammoniaca.

Metodo di lavoro.

Per mantenere durante molte ore delle temperature costanti, ci siamo serviti di recipienti, pieni di acqua, muniti di agitatore. Se la temperatura dell'aria era di 5 o 10° inferiore a quella del bagno, furono adoperati bicchieri della capacità di circa 3 litri, scaldati e regolati per mezzo della fiamma piccolissima di una lampada microchimica a vite regolatrice (3). Quando si trattava di differenze più piccole di temperatura, ci servì una cassa di latta della capacità di 20 litri, messa in una cassa di legno più larga in ogni dimensione di 6 cm. (anche al coperchio); l'interstizio era riempito di trucioli fini di legno. Ottenuta una data temperatura la mattina, per mezzo dell'aggiunta di acqua calda, si manteneva costante, senz'altro, sino verso sera. Al di sotto del livello dell'acqua si posero dei ponti di ottone, muniti d'intagli per infilare e fissare comodatamente i picnometri ed i termometri.

I corpi solidi furono adoperati in forma di polveri grossolane, disseccate nel picnometro medesimo per mezzo di una corrente di aria secca. Come liquidi per riempire i picnometri ci servimmo di benzolo o di ligroina, lasciati prima in contatto coi composti e sa-

(1) Ann. der Chemie **113**, p. 188.

(2) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. (1895) **120**, p. 50 e **121**, p. 100.

(3) Descritta Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, p. 612.

turi di questi. La solubilità dei sali è estremamente piccola, ma in ogni caso il peso specifico del liquido così trattato fu determinato appositamente.

Ove piccole bolle d'aria aderenti non potessero essere eliminate col riscaldamento, si principiava col disseccare il sale nel picnometro sino a peso costante, si chiudeva poi il picnometro per mezzo di una aggiunta, come quella rappresentata nella figura che finisce da un lato in una allunga capillare chiusa. Tutto il sistema fu vuotato d'aria dalla parte della chiavetta. Il vuoto fu mantenuto per un certo tempo e più volte rinnovato, riscaldando anche dolcemente a seconda del caso. Raffreddato tutto il sistema si immergeva la punta chiusa dell'allunga capillare in un bicchiere riempito del relativo liquido. Rotta la punta questo entrava lentamente nel picnometro riempiendo in tal modo tutti gl'interstizi della sostanza.

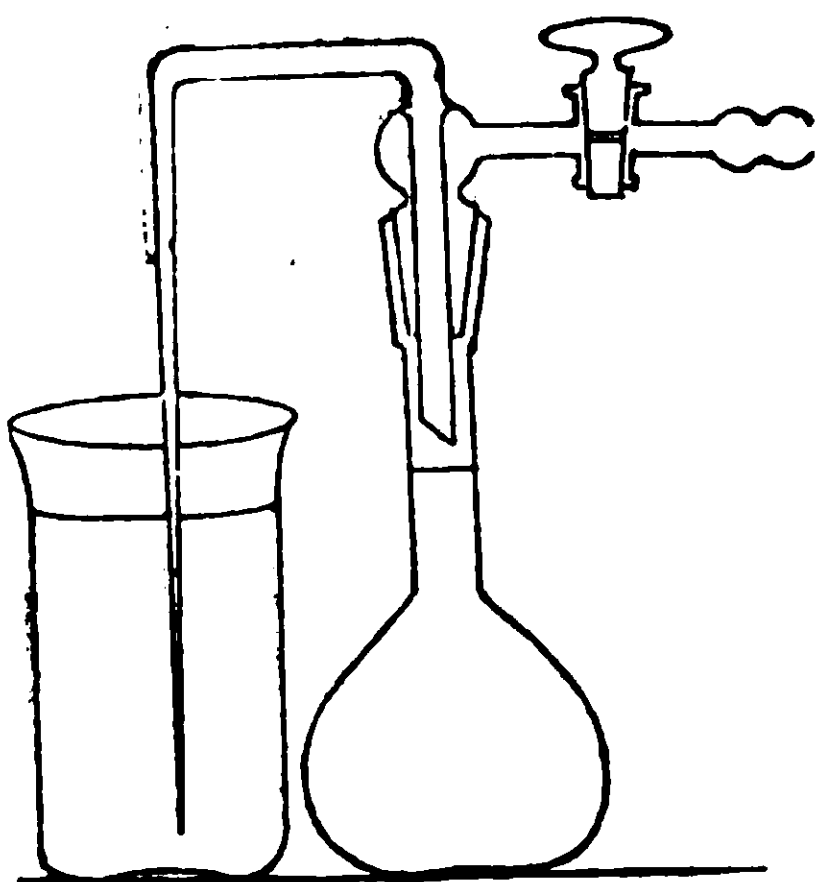



Fig. 1ª

Per conseguire maggiore esattezza, i picnometri adoperati furono della capacità di 25 e di 50 ccm. I pesi erano pesi d'ottone controllati e tutte le pesate vennero corrette per il peso dell'aria spostata a seconda delle note formole. La capacità esatta dei picnometri fu stabilita mediante serie di pesate. Nel seguente quadro diamo la capacità vera dei nostri picnometri, tanto per fare vedere in quali limiti differiscono fra di loro vasi fabbricati dallo stesso soffiatore.

Picn.	A di 50 cc.	rinchiude	a 15°	cc. 50,0678
„	B di 25 cc.	„	a 15°	cc. 25,0327
„	C di 25 cc.	„	a 15°	cc. 25,0466
„	C di 25 cc.	„	a 20°	cc. 25,0500
„	D di 25 cc.	„	a 17°,3	cc. 25,0226
„	E di 25 cc.	„	a 17°,3	cc. 25,0324

La differenza media per i quattro recipienti di 25 cc. importa cc. 0,0335.

Quasi tutte le pesate furono eseguite nei limiti di temperatura ora indicati. Per temperature poco differenti, si teneva conto della correzione per la dilatazione dei recipienti, la quale correzione influisce già sulla terza decimale.

Nitrato ammonico.

Il nitrato ammonico puro, in ispecie libero di nitrato di calcio e di magnesio, non attira l'umidità dell'aria, se questa non è satura d'umidità. I punti di fusione troppo bassi osservati da altri si spiegano appunto in questo modo. Quantità più grandi di sale secco, scaldate in matraccini a bagno di acido solforico, cominciano a fondere a 166° e sono completamente fuse a 168°. Il vero punto di fusione è 166–167°. Pickering (1878) dà 165–166°.

Nel tentativo di determinare il peso specifico del sale fuso, abbiamo trovato i valori:

1,40 1,40 1,42

che non pretendono a grande esattezza perchè si poteva bensì tenere conto della dilatazione del recipiente, ma la dilatazione del sale medesimo non è determinata. Poincaré (1889) trovò 1,36.

Per pochi sali si trovano nella letteratura dei dati altrettanto differenti per la densità alla temperatura media. Essi variano tra 1,64 e 1,79. Adoperando cristalli apparentemente compatti ed omogenei o delle masse ottenute per fusione e servendoci di tre metodi differenti, abbiamo trovato dei valori ancora più bassi, sino a 1,62. La causa di queste differenze sta nella costituzione fisica del sale. Cristallizzato dall'acqua e per fusione, esso rassomiglia quasi ad un fascio di fili d'amianto, solcato di canali pieni d'aria, in cui i liquidi non penetrano, nemmeno col riscaldamento.

Servendoci per ogni determinazione dagli 8 ai 10 grammi di sale in polvere grossolana e facendo entrare il liquido nel picnometro vuotato d'aria a caldo, abbiamo trovato

$$D\,{}^{23^\circ}/_{4^\circ} = 1,695—1,700 \text{ in media } 1,6973$$

valori non molto discosti da 1,702 (H. Kopp) e 1,709 (U. Schiff).

Quest' ultimo valore, per altro, fu trovato quasi quarant' anni fa per mezzo del picnometro a collo graduato (¹).

Una parte di acqua scioglie a 23° quasi esattamente due parti di nitrato ammonico. Come punto di partenza per le determinazioni dei pesi specifici delle soluzioni, abbiamo preparato una soluzione al 63 % pesando esattamente i componenti. Il suo peso specifico a $^{23°}/_{4°}$ fu trovato 1,2955. Con questa soluzione furono preparate le più allungate, aggiungendo a quantità pesate della prima delle quantità pesate (non soltanto misurate) di acqua bollita. Nell'ultima soluzione (4 %) fu, per ultima riprova, determinata direttamente la quantità di sale.

Nel quadro seguente si trovano le determinazioni delle densità delle soluzioni:

Salo p. c.	D $^{23}/_{40}$ trovato	Calcolato	Diff.
42	1,18276	1,1827	—0,00006
28	1,1175	1,1173	—0,0002
21	1,0860	1,0860	—
14	1,0559	1,0547	—0,0012
7	1,0260	1,0261	+0,0001
4	1,0133	1,0134	+0,0001

I valori calcolati si riferiscono alla formola:

$$D\ ^{23}/_{40} = 0,9976 + 0,0040113p + 0,00000941p^2.$$

Alcune estrapolazioni calcolate con questa formola danno ancora dei valori abbastanza esatti.

Calcolando coi pesi specifici dati il volume di 100 gr. di soluzione,

(¹) Ann. d. Chem. **107**, 59 e **111**, 30. Confr. anche Rob. Schiff, Gazz. chim. (1881) XI, pag. 521.

e confrontando questo col volume di 100 gr. dei componenti prima della soluzione, si giunge al quadro seguente :

Proc.	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume dei componenti	Diff. (dilatazione)	Dilatazione per 100 volumi
68	77,1878	74,2082	2,9796	4,0152
42	84,5479	82,8297	1,7182	2,0741
28	89,4842	88,6725	0.8117	0,9154
21	92.0815	91,5664	0,5151	0,5625
14	94,7000	94,4583	0,2417	0,2569
7	97,4673	97,3511	0,1162	0,1193
4	98,7103	98,5334	0,1764	0,1790

La combinazione del nitrato ammonico coll'acqua si compie dunque con notevole dilatazione. La curva tracciata a seconda dei valori dell'ultima colonna fa vedere con quale regolarità procede la dilatazione. Merita di essere notato ch'essa accenna ad un minimo per soluzione al 7 % e poi di nuovo una piccola dilatazione sino al 4 per cento.

Nitrato ammonico in acido nitrico.

La forte dilatazione trovata per le soluzioni acquose di nitrato ammonico, come pure il fatto, che i valori aumentano rapidamente coll'aumento della concentrazione, escludono sin da principio, che il fenomeno possa essere dovuto ad una dissociazione jonica, per la quale del resto non è per ora provato, ch'essa abbia luogo con aumento di volume. Tutto al più l'aumento della dilatazione da 7 a 4 % potrebbe adattarsi ad una spiegazione simile.

La spiegazione, che subito si presenta, sarebbe una parziale dissociazione del sale sciolto in acido ed ammoniaca. La dilatazione di fatti non viene osservata nelle soluzioni di sali metallici anidri, per i quali è esclusa una simile dissociazione, ma essa si mostra nelle ammoniache sostituite, come vedremo in seguito in una seconda memoria.

L'esperienza ha insegnato che la presenza di quantità notevoli di uno dei prodotti di dissociazione può impedire o almeno diminuire la dissociazione in generale e quella dei sali ammoniacali in particolare. Partendo da questa considerazione abbiamo voluto studiare le relazioni volumetriche delle soluzioni di nitrato ammonico nell'acido nitrico alquanto concentrato, supponendo che tale soluzione o non mostrasse dilatazione o che questa fosse almeno molto diminuita.

Gr. 100 di soluzione furono preparati da:

Gr. 42 di nitrato ammonico e gr. 58 di acido di 1,0812 a 23° (= 14,15 % NHO^3).

Peso specifico della soluzione a 23° = 1,2405.

Da questi dati resulta il seguente confronto del volume dei componenti con quello della soluzione:

Volume di gr. 58 di acido nitrico . .	cc. 53,6410
„ di gr. 42 di nitrato ammonico	cc. 24,6882
„ dei componenti.	cc. 78,3292
„ di 100 gr. di soluzione . . .	cc. 80,6130
Perciò dilatazione per 100 gr. . . .	2,2838
„ „ 100 volumi . .	2,893
Per la soluzione acquosa al 42 %.	
Si ha invece una dilatazione di . . .	2,074

Per maggiore riprova sembrava conveniente di esaminare una soluzione rinchiudente una quantità molto maggiore di acido nitrico. Perciò 100 gr. di una soluzione più allungata furono preparati da:

Gr. 81 dell'acido nitrico suddetto e gr. 19 di nitrato ammonico.

Peso specifico della soluzione 1,1515 a 23°.

Il confronto resulta come segue:

Volume di gr. 81 di acido nitrico . .	cc. 74,913
„ di gr. 19 di nitrato ammonico	cc. 11,194
„ dei componenti.	cc. 86,107
„ di 100 gr. di soluzione . . .	cc. 86,842
Dilatazione per 100 gr.	0,735
„ per 100 volumi	0,851
„ per una soluzione *acquosa* al 19 % (D=1,0772) soltanto	0,481

Il resultato di questi sperimenti è dunque del tutto opposto alla nostra supposizione. Le soluzioni di nitrato ammonico nell' acido nitrico mostrano una dilatazione maggiore, che non le soluzioni acquose di eguale concentrazione.

Per spiegare questo comportamento inaspettato, si potrebbe ammettere, che il nitrato ammonico tanto solubile, non si trovasse veramente in soluzione al 42 $^0/_0$ ed al 19 $^0/_0$, ma che il sale levasse all'acido nitrico dell'acqua, per formare una soluzione acquosa quasi concentrata, che poi starebbe unita coll'acido nitrico fattosi più concentrato. Sulla base di tale ipotesi ed ammettendo che la soluzione acquosa del sale si concentri sino al 63 $^0/_0$, componenti di 100 gr. della soluzione nell' acido nitrico al 42 $^0/_0$ di nitrato ammonico si ripartirebbero nel modo seguente :

Gr. 66,67 di soluzione acquosa di nitrato ammonico al 63 $^0/_0$ (D = 1,2955)	cc. 51,459
Gr. 33,33 di acido nitrico di ora 24,62 $^0/_0$ D=1,1465)	cc. 29,074
Volume totale . . .	cc. 80,533
Volume di 100 gr. come sopra (D = 1,2405) . . .	cc. 80,613
Diff. . . .	0,080

L' accordo molto approssimativo tra sperimento e calcolo non prova in nessun modo che, acqua, sale ed acido siano di fatti distribuiti nel modo calcolato. Manchiamo completamente di punti d'appoggio per determinare in quale proporzione i due corpi disciolti si spartiscono il solvente anche se si volesse concedere una simile ripartizione, la quale, dal punto di vista dinamico, non è libera di obiezione. Una ripartizione, dall'altra parte, a proporzione delle masse, non terrebbe conto delle proprietà individuali dei singoli composti e non sembra ammissibile. In mancanza di una migliore spiegazione del fenomeno, abbiamo, con riserva, prescelta quella, che almeno conduce ad un accordo tra calcolo e sperimento.

Nitrato ammonico e potassico.

L' esame di questa combinazione di sali ci fu suggerito dalla supposizione, che la dilatazione potesse essere impedita o diminuita

dalla presenza di una quantità relativamente grande di un sale, col quale sia esclusa la doppia decomposizione.

100 gr. di soluzione mista furono preparati da:

Gr. 13,675 di nitrato ammonico e gr. 86,325 di soluzione al 20 % di nitro (D = 1,1319).

Densità della soluzione mista = 1,174 a 23°.

I due sali si trovano in proporzione equimolecolare.

Il confronto dei volumi è il seguente:

Volume del nitrato ammonico. . . .	cc.	8,0487
Volume della soluzione di nitro . . .	cc.	76,2764
Volume totale . . .	cc.	84,3251
Volume della soluzione mista. . . .	cc.	85,0370
Dilatazione . . .	cc.	0,7119
Dilatazione calcolata per 100 volumi .		0,848
Dilatazione di una soluzione *acquosa* di nitrato ammonico al 14 % soltanto .		0,260

La dilatazione per la soluzione del nitrato ammonico in una soluzione del nitro è perciò pure assai maggiore che non quella di una soluzione acquosa di eguale concentrazione.

Facciamo ora la stessa ipotesi, che il nitrato ammonico levi dell' acqua alla soluzione di nitro, sino alla formazione di una soluzione al 63 % di nitrato ammonico. Il calcolo di ripartizione conduce allora ai seguenti valori:

Gr. 21,706 di soluz. di nitrato amm.	=cc.	16,754
Gr. 78,294 di soluz. di nitro al 22,05 % (D = 1,1467)	=cc.	68,340
Volume totale	cc.	85,094
Vol. di 100 gr. di soluz. mista come sopra	cc.	85,037
Diff.		0,057

Abbiamo in questo caso un accordo ancora migliore tra sperimento e calcolo, ma dobbiamo nuovamente tornare sulla osservazione fatta già un' altra volta per la soluzione nell' acido nitrico

Soltanto sarebbe da notarsi, che questa volta, accanto alla soluzione quasi concentrata di nitrato ammonico, rimane anche una soluzione di nitro vicina alla sua saturazione. La soluzione satura rinchiuderebbe il 23,5 % di sale. Volendosi in tesi generale concedere una tale ripartizione del solvente sui due sali sciolt i, si dovrebbe supporre a priori, che si stabilisse un equilibrio, se le due soluzioni hanno raggiunto un grado di saturazione relativamente eguale e corrispondente alla loro solubilità.

Nitrato ammonico e cloruro ammonico.

Nelle combinazioni esaminate precedentemente lo stesso acido era unito con basi differenti. Nella combinazione presente acidi differenti sono invece uniti alla medesima base, mentre che, anche ora, è esclusa la doppia decomposizione. Si tratta inoltre di esaminare se la presenza di una più grande quantità di un sale, che si scioglie nell'acqua con forte dilatazione, possa contrabilanciare la dilatazione di un altro sale ammonico.

100 gr. di soluzione mista furono preparati da:

Gr. 23,021 di nitrato ammonico e gr. 76,979 di soluzione di sale ammoniaco al 20 %, (D = 1,0562).

Il peso specifico della soluzione mista fu trovato 1,1411 a 23°.

Da questi pesi si calcolano i volumi seguenti:

Volume del nitrato ammonico. . . .	cc. 13,5633
Volume della soluz. del cloruro amm. .	cc. 72,8657
Volume totale . . .	cc. 86,4290
Voi. della soluz. mista del peso spec. .	cc. 87,6340
Dilatazione per 100 gr.	1,2050
Dilatazione per 100 volumi.	1,390
Dilatazione di una soluzione *acquosa* di nitrato ammonico al 23,02 % . .	0,667

Di nuovo osserviamo una dilatazione assai più grande, più del doppio, per la soluzione mista. Ma appunto questo aumento notevole della dilatazione ci potrebbe fare ammettere, che la soluzione

mista consista di due soluzioni più concentrate, le cui dilatazioni si sommano. Il calcolo di ripartizione conduce ai seguenti valori:

Gr. 36,54 di soluzione di nitrato ammonico al 63 %.	cc. 28,205
Gr. 63,46 di soluzione di cloruro amm. al 24,67 % .	cc. 59,413
(D = 1,0694)	
Volume totale . . .	cc. 87,618
Volume di 100 gr. di soluzione mista come sopra. .	cc. 87,634
Diff. . . .	0,016

Anche qui le soluzioni più concentrate, ammesse nella soluzione mista, avrebbero un grado di saturazione relativamente quasi eguale. La soluzione satura del cloruro rinchiuderebbe il 26-27 % di sale. Per quanto sembri ammissibile una tale ripartizione del solvente, torniamo di nuovo ad osservare, che il buon resultato del calcolo di ripartizione non può essere considerato come prova, che il solvente sia veramente distribuito tra i due sali nel modo indicato. Rispetto alla costituzione di soluzioni miste, si potrebbe benissimo arrivare a delle vedute, che non rendono necessario di ammetterre che il solvente sia ripartito fra i differenti corpi disciolti, nemmeno se la soluzione mista viene di fatti preparata mescolando le singole soluzioni.

Nitrato ammonico in alcool metilico ed etilico.

La soluzione del sale nell'alcool metilico di 99,5 % (D=0,7965 a $^{20°}/_{4°}$) rinchiude:

13,98 % di sale a 14°.

Una parte di sale si scioglie perciò a 14° in 6,14 p. di questo alcool.

Per la soluzione al 12 % abbiamo trovato

$$D = 0,85606 \text{ a } ^{20°}/_{4°}.$$

Da questi valori si calcola che il nitrato ammonico si scioglie nel l'alcool metilico, non con dilatazione come nell'acqua, ma con *con-*

trazione, la quale in questo caso importa 0,628 per 100 volumi dei componenti.

Molto minore è la solubilità nell'alcool etilico. La soluzione satura nell'alcool a 99,5 % rinchiude

4,45 % di sale a 14°

1 p. di sale si scioglie perciò a 14° in 21,5 parti di alcool quasi assoluto.

Una parte di nitrato ammonico si scioglie secondo Pohl in 2,293 parti di alcool a 66,8 percenti in peso. La soluzione perciò rinchiude 30,4 % di sale. Calcolata la solubilità in riguardo della sola acqua contenuta nell'alcool, resulterebbe una soluzione acquosa al 57 %, valore che già si avvicina alla saturazione.

Cloruro ammonico.

Sulla base del peso specifico 1,522 del sale e della formola

$$D = 1 + 0.00294p + 0,0000008p^2 - 0,00000016p^3$$

per i pesi specifici delle soluzioni a 19° (1), calcoliamo nel seguente quadro gli elementi che hanno servito per tracciare la curva di dilatazione.

Proc.	$D\ ^{19^0}/_{4^0}$	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume di 100 gr. dei componenti	Diff. (dilatazione)	Dilatazione per 100 vol.
30	1,0846	92,1999	89,8188	2,381	2,651
25	1,0714	93,3358	91,5413	1,794	1,960
20	1,0579	94,5269	93,2609	1,266	1,356
15	1,0498	95,8038	94,9864	0,817	0,860
10	1,0298	97,1534	96,7091	0,444	0,459
5	1,0145	98,5707	98,4252	0,1445	0,148

(1) U. Schiff, Ann. der Chem. **108**, p. 341 e **110**, p. 74.

G. T. Gerlach (l. c,) ha determinata la dilatazione termica di soluzioni di sale ammoniaco a differenti concentrazioni e tra 0^0 e 100^0. Tali soluzioni mostrano dei coefficienti di dilatazione assai poco differenti per intervalli eguali di temperatura. Senza dubbio la dissociazione parziale del sale sciolto a temperatura bassa è alquanto minore, che non a temperatura più alta. Supposto che la dilatazione dei componenti nell' atto della soluzione nell' aqua sia dovuta ad una parziale dissociazione del sale, si trova di fatti che la curva per tale dilatazione conserva approssimativamente la sua forma; essa soltanto si avvicina all' ascisse tanto di più, quanto più bassa è la temperatura. Lecoq de Boisbandran (l. c.) ha esaminata tale curva per l' ultimo limite di temperatura (0^0,1), alla quale la soluzione si mantiene ancora liquida. In queste condizioni la curva si avvicina all'ascisse in modo tale, che la punta estrema inferiore cade *sotto l' ascisse*, cioè accenna per questa parte della curva, non più dilatazione, ma ad una piccola contrazione dei componenti. Per la soluzione del sale ammonico nell'acqaa all'*un* p. c. resulta in queste condizioni estreme una contrazione, che importa circa 0,006 del volume della soluzione.

Bromuro ammonico.

I dati che si trovano nella letteratura per il peso specifico del sale variano nei larghi limiti di 2,27 e 2,43. Un preparato, esaminato quanto alla sua purezza, ci dava il peso specifico a $^{20^o}/_{4^o}$ di 2,3956 in media, con un margine di ± 0,0003.

Nella letteratura si trovano i seguenti pesi specifici per soluzioni acquose del sale:

Proc.	Peso specifico	
8,94	1,0520	a ? (Favre e Valson (1))
10,81	1,06265	a $^{30}/_{20^o}$ (Nicol (2))
15,31	1,09048	„ „
21,28	1,12976	„ „
25,00	1,1586	a $^{15}/_{15^o}$ (W. H. Perkin (3))

(1) Favre e Valson, Compt. rend. 77, p. 802 (1873).
(2) W. W. Nicol, Beiblätter 7, p. 567 (1883).
(3) W. H. Perkin, Journ. chem. Society 55, p. 717 (1889).

Proc.	peso specifico		
25,00	1,1574	a $^{25}/_{25°}$	(W. H. Perkin)
40,42	1,2867	a $^{4}/_{4°}$	»
»	1,2816	a $^{15}/_{15°}$	»
»	1,2794	a $^{25}/_{25°}$	»

A seconda delle determinazioni di Nicol e di Perkin, i pesi specifici potevano essere ridotti alla temperatura uniforme di $^{20°}/_{4°}$; essi trovano una espressione abbastanza approssimata nella formola d'interpolazione :

$$D = 1 + 0{,}00506p + 0{,}000045p^2.$$

Proc.	Peso specifico ridotto	Calcolato	Diff.
40,42	1,2783	1,2781	+0,0002
25,00	1,1556	1,1544	+0,0012
21,28	1,1278	1,1280	—0,0002
15,31	1,0886	1,0880	+0,0006
10,81	1,0608	1,0599	+0,0009

Con questi valori abbiamo calcolato la dilatazione delle soluzioni in confronto col volume dei componenti, come resulta dal quadro seguente :

Proc.	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume di 100 gr. dei componenti	Diff. (dilatazione)	Dilatazione per 100 vol.
40,42	78,2290	76,5650	1,6640	2,173
25,00	86,5351	85,5590	0,9761	1,141
21,28	88,6687	87,7401	0,9286	1,058
15,31	91,8626	91,2288	0,6338	0,695
10,81	96,2684	95,8581	0,4103	0,435

La curva tracciata coi valori dell'ultima colonna forma una linea quasi retta. Merita di essere notato che la dilatazione per il bromuro ammonico, a eguale concentrazione delle soluzioni, è relati-

vamente ed assolutamente minore, che non quella trovata per le soluzioni di cloruro ammonico.

Joduro ammonico.

Per la densità del sale si trovano nella letteratura dei dati che variano tra 2,44 e 2,50. Con un sale molto puro e secco abbiamo trovato in media

$$D = 2{,}5163 \text{ a } {}^{15^\circ}/_{4^\circ}$$

con un margine di ± 0,0006.

Con una sola soluzione credevano Favre e Valson (l. c.) di potere stabilire una dilatazione anche per la soluzione dell'joduro ammonico nell'acqua. Troviamo ora che gli autori hanno commesso uno sbaglio di calcolo. Astrazion fatta del peso specifico troppo basso per il sale, essi calcolano il suo volume molecolare a 50,8 invece di 58,4.

W. W. Nicol (l. c.) determinando più tardi (1883) i pesi specifici a $^{20}/_{20^\circ}$ con tre soluzioni, rinchiudenti il

6,71 10,92 e 18,58 p. c.

di sale, stabilì che lo joduro ammonico si scioglie di fatti con contrazione nell'acqua. Crediamo di avere scoperto un errore anche qui per la soluzione al 6,71 $^0/_0$, il cui peso specifico dovrebbe essere piuttosto 1,0439 e non 1,0394.

A W. H. Perkin (l. c.) dobbiamo poi dei dati sui pesi specifici a $^{15}/_{15^\circ}$ ed a $^{25}/_{25^\circ}$ di soluzioni rinchiudenti il

30,50 54,60 e 58,46 p. c.

di sale e questi valori danno pure contrazione anche per queste soluzioni più concentrate. Essendo qui le soluzioni allungate quelle di maggiore interesse, noi abbiamo determinato ancora i seguenti pesi specifici:

Proc.	Peso specifico a $^{15}/_{4^\circ}$
13,42	1,0899
6,71	1,0424
3,355	1,0202

Servendoci dei dati di Perkin e di Nicol, abbiamo ridotto tutte le determinazioni alla temperatura uniforme di $^{15°}/_{4°}$ ed abbiamo poi calcolato il quadro seguente per il confronto del volume delle soluzioni con quello dei loro componenti:

Proc.	D $^{15°}/_{4°}$	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume di 100 gr. dei componenti	Diff. (contrazione)	Contrazione per 100 voi.
60,44	1,5948	62,7054	63,6079	0,9025	1,418
58,46	1,5688	63,7423	64,8028	1,0605	1,640
54,64	1,5109	66,1844	67,1082	0,9238	1,376
30,50	1,2341	81,0331	81,6768	0,6437	0,788
18,58	1,1265	88,7696	88,8708	0,1012	0,114
13,42	1,0899	91,7515	91,9848	0,2333	0,254
12,67	1,0847	92,1914	92,4365	0,2451	0,265
10,92	1,0714	93,3357	93,4936	0,1579	0,169
6,71	1,0424	95,9324	96,0344	0,1020	0,106
3,835	1,0202	98,0200	98,0542	0,0342	0,035

Da questi valori resulta una contrazione anche per le soluzioni più allungate dell'joduro ammonico nell'acqua. Nella progressione delle relative contrazioni il quadro fa scoprire dei salti, che accennano a ciò, che i pesi specifici di queste soluzioni non sono tutti determinati con la medesima esattezza. Di fatti non siamo riusciti a sviluppare una formola d'interpolazione per i pesi specifici, che li riassuma tutti con una esattezza anche quasi eguale e sufficiente.

Joduro ammonico nell' alcool.

Una soluzione di joduro annnonico al 21,1 p. c. nell' alcool di D = 0,7947 a $^{15°}/_{15°}$ ha, secondo Perkin (l. c.), il peso specifico 0,9421 a $^{15°}/_{15°}$. Da questo si calcolano per $^{15°}/_{4°}$

per l'alcool D = 0,79403
per la soluzione D = 0,9418

Volume di 100 gr. dei componenti . .	cc. 107,749
Volume di 100 gr. di soluzione . . .	cc. 106,235
Contrazione	1,514
Contrazione per 100 volumi	1,405

I componenti della soluzione alcoolica di joduro ammonico subiscono perciò nell'atto di sciogliersi una contrazione tripla, che non quelli della soluzione acquosa di eguale concentrazione.

Cloridrato d'idrossilamina

$NH^2 . OH . HCl.$

Il sale era libero di cloruro ammonico. Come liquido serviva benzolo saturo del sale. Questa volta le nostre determinazioni della densità del sale, anche adoperando metodi differenti, non riuscirono tanto concordanti quanto per altri sali, esaminati cogli stessi metodi, senza che per questo sappiamo dare delle ragioni particolari. In una prima serie resultava come media

$$1,677 \text{ a } ^{17^\circ}/_{4^\circ} \text{ con un margine di } \pm 0,0014.$$

Una seconda serie dava come media :

$$1,6755 \text{ a } ^{17^\circ}/_{4^\circ} \text{ con un margine di } \pm 0,0035.$$

Per i calcoli abbiamo adoperata la media totale di 1,676 a $^{17^\circ}/_{4^\circ}$. Abbiamo trovato la solubilità nell'acqua

$$= 45,57 \text{ proc. a } 17^0.$$

Così che una parte di sale si scioglie a 17^0 in 1,2 parti di acqua.

Il peso specifico delle soluzioni a 17^0 fu determinato in due serie fra di loro indipendenti. La formola d'interpolazione :

$$D = 1 + 0,00425p + 0,0000095p^2$$

sviluppata con una sola di queste serie, dà dei valori sufficientemente esatti anche per l'altra serie.

Proc.	Trovato	calcolato	Diff.
40	1,1852	1,1852	—
28	1,1260	1,1264	—0,0004
20	1,0888	1,0888	—
14	1,0616	1,0614	+0,0002
10	1,0437	1,0435	+0,0002
7	1,0303	1,0302	+0,0001
5	1,0214	1,0215	—0,0001
3,5	1,0147	1,0150	—0,0003

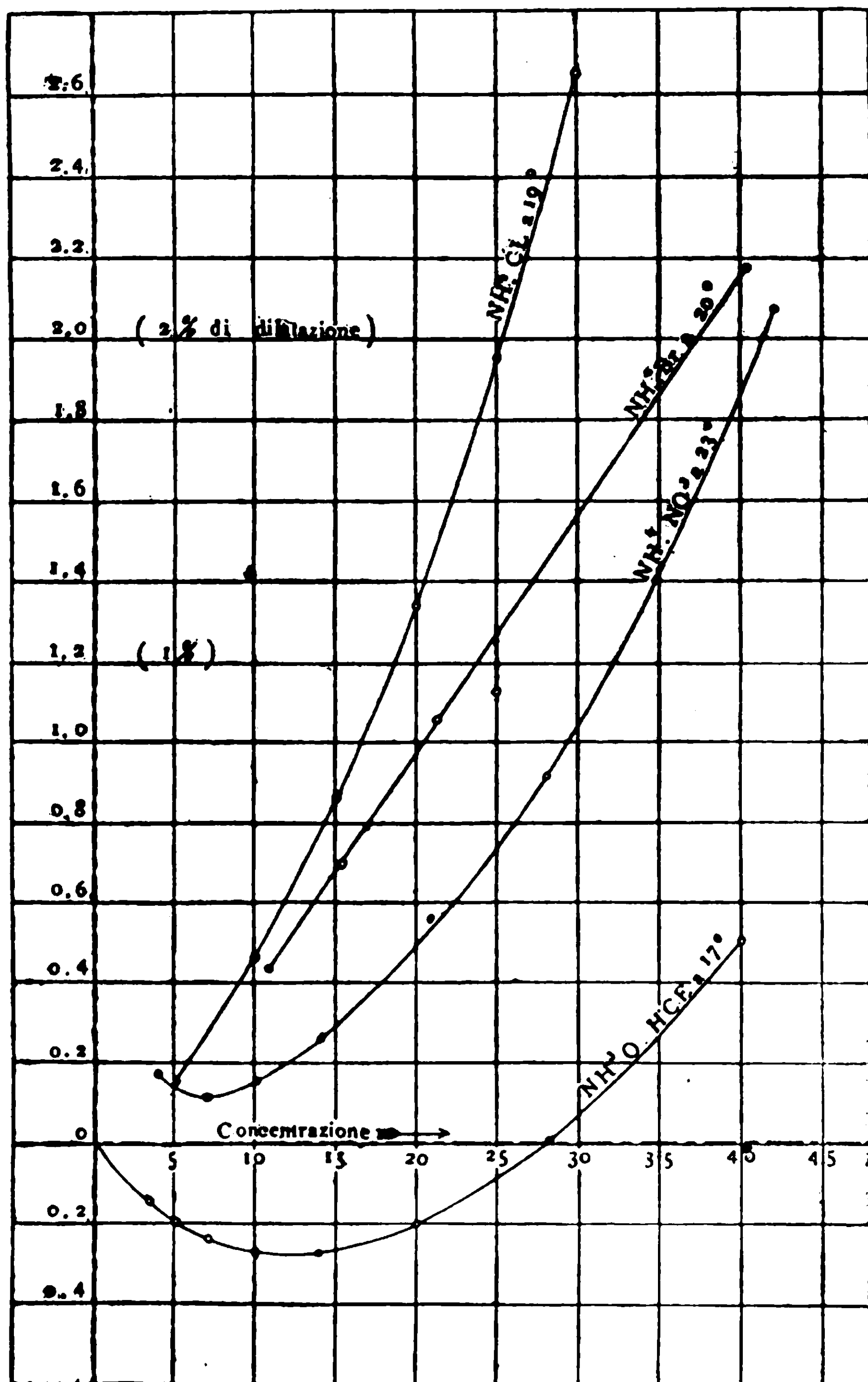
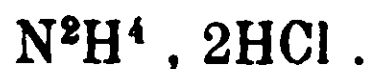
Con questi valori furono calcolati i cambiamenti di volume nel solito modo :

Proc.	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume di 100 gr. dei componenti	Diff.	Diff. per 100 vol.	
40	84,373	83,950	+0,423	+0,504	Dilatazione
28	88,805	88,799	+0,006	+0,006	
20	91,841	92,033	—0,192	—0,209	Contrazione
14	94,198	94,457	—0,259	—0,274	
10	95,814	96,0745	—0,261	—0.272	
7	97,056	97,287	—0,231	—0,237	
5	97.898	98,095	—0,197	—0,201	
3,5	98,553	98,698	—0,145	—0,147	

Come resulta ancora meglio dal tracciato della curva, le soluzioni del cloridrato d'idrossilamina presentano dei cambiamenti di volume abbastanza singolari. La contrazione nelle soluzioni più allungate raggiunge un massimo a circa 12 $^0/_0$ e retrocede poi regolarmente, così che per 28 $^0/_0$ i componenti sono riuniti quasi senza cambiamento di volume. Più in là le soluzioni mostrano di-

latazione. Per riprova la soluzione al 28 $^0/_0$ fu preparata più volte con particolare cura.

Cloridrato d' idrazina

N^2H^4 , 2HCl .

Il sale fu cristallizzato dall'acido cloridrico allungato e poi per molto tempo disseccato sulla calce. Il peso specifico fu trovato in media :

$$D = 1,4226 \text{ a } {}^{20^o}/_{4^o} \text{ con un margione di } \pm 0,0004 .$$

La soluzione concentrata a 23° rinchiude il 27,2 % di sale, così che una parte di esso si scioglie a 23° in 2,67 parti di acqua.

I pesi specifici delle soluzioni a 20° corrispondono molto bene alla formola d'interpolazione:

$$D = 0,99826 + 0,00436p + 0,000017p^2.$$

Proc.	Trovato	Calcolato	Diff.
25	1,1183	1,1179	+0,0004
20	1,0923	1,0923	—
15	1,0675	1,0675	—
10	1,0436	1,0436	—
5	1,0206	1,0205	+0,0001

Sulla base di questi valori si hanno nel quadro seguente i cambiamenti di volume nelle soluzioni.

Proc.	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume di 100 gr. dei componenti	Diff. (contrazione)	Contrazione per 100 vol.
25	89,4214	92,7024	– 3,2810	—3,539
20	91,5500	94,1975	—2,6475	—2,811
15	93,6768	95,6917	—2,0149	—2,106
10	95,8221	97,1860	—1,8689	—1,403
5	97,9815	98,6802	—0,6987	—0,708

Il cloridrato d'idrazina si comporta perciò oome i cloruri metallici anidri e mostra contrazione nello sciogliersi nell'acqua per tutte

le concentrazioni. L' aumento della contrazione procede in modo molto regolare ed è quasi esattamente proporzionale alla concentrazione: il tracciato perciò dà uua linea retta, che regolarmente si discosta dall'ascisse.

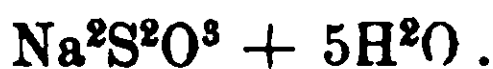
Fig. 3ª

Più in alto abbiamo riferito l' osservazione di Lecoq de Boisbaudran, che, cioè, si ha una contrazione assai piccola per la soluzione del cloruro ammonico assai allungata alla temperatura di $0^0,1$. Partendo da questa osservazione l'autore ammette, che in tutti i casi in cui la soluzione a temperatura media si compie con dilatazione, questa si possa fare diminuire sino a contrazione per temperature assai basse. Egli crede perciò di potere considerare tutte le solu- in questo riguardo quali termini di una serie, nella quale egli ammette un successivo passaggio dalla soluzione di maggiore contrazione sino a quella di maggiore dilatazione. Egli cerca di avvalorare questo modo di vedere per mezzo del confronto dei cambiamenti di volume nella soluzione di sale ammonico con quegli altri osservati nella soluzione di sali metallici molto idratati. Egli cerca inoltre di dimostrare, che, in base alle proprie sue vedute, le curve dei cambiamenti di volume per tutte le soluzioni saline, mostrino dei tracciati fra di loro confrontabili, se le temperature si fanno variare negli stessi limiti.

Non possiamo andare d'accordo coll'autore in queste sue considerazioni ed in particolare non ci sembra ammissibile il confronto delle soluzioni di sale ammonico con quello dei sali metallici molto

idratati. Col seguente esempio, cercheremo di dimostrare che nei due casi il tracciato delle curve può essere molto differente, come facilmente apparisce per chi confronta la nostra curva con quella data da Lecoq de Boisbaudran.

Iposolfito sodico

$Na^2S^2O^3 + 5H^2O$.

La soluzione satura a temperatura media rinchiude, secondo Mulder, il 51 p. c. di sale idratato. In questi limiti l'uno di noi ha, molti anni fa, sviluppata la formola seguente per la relazione tra concentrazione e peso specifico delle soluzioni acquose [1]:

$$D = 1 + 0{,}005131p + 0{,}00001528p^2$$

questa formula dà buoni risultati anche per soluzioni sovrasature.

Proc.	trovato	calcolato
56,88	1,3434	1,3414
63,50	1,3875	1,3874

Questa formola dà per il sale liquido (soluzione al 100 p. c.) $D^{19°}/_{4°} = 1{,}6659$. Ora H. Kopp ha trovato che un volume di sale solido si dilata a 46° a 1,058 di sale fuso. In base a questa dilatazione il peso specifico del sale fuso è 1,64 o 1,656 a 46°, a seconda che si parte per il sale solido da D = 1,734 (U. Schiff) o 1,752 (Lecoq de B.). Da questo ravvicinamento per una estrapolazione così forte resulta essere la nostra formola applicabile con grande approssimazione anche nelle soluzioni soprasature dell'iposolfito.

Con questa formola e colla densità 1,734 per il sale solido, abbiamo calcolato il seguente quadro per i cambiamenti di volume delle soluzioni.

[1] U. Schiff, Ann. der Chem. **113**, p. 188 e 350 (1858).

Proc.	Peso specifico	Volume di 100 gr. di soluzione	Volume di 100 gr. dei componenti	Diff.	Diff. per 100 vol.
100	1,6659	60,0280	57,6700	+2,3580	+4,089
90	1,5856	63,0716	61,9046	+1,1670	+1,885
80	1,5083	66,2998	66.1669	+0,1329	+0,201
75	1,4708	67,9902	68,2910	—0,8008	—0,440
70	1,4341	69,7301	70,4154	—0,6853	—0,937
60	1,3629	73,3780	74,6638	—1,2908	—1,729
50	1,2954	77,1962	78,9121	—1,7159	—2,174
40	1,2297	81,3272	83.1611	—1,8339	—2,205
30	1,1676	85,6457	87,4089	—1,7632	—2,017
20	1,1087	90,1957	91,6574	—1,4617	—1,595
10	1,0529	94,9760	95,9008	—0,9248	—0,964
5	1,0264	97,4280	98,0250	—0,5970	—0,609

La curva tracciata a seconda di questi valori si presenta molto regolare ed armonica e permette di seguire passo a passo il procedimento del fenomeno. La maggiore contrazione viene raggiunta nella soluzione al 40 %, dunque ancora prima della saturazione di essa. Al di sopra di 40 % il sale cede dell'acqua di cristallizzazione, che diviene acqua di soluzione dilatandosi, mentre rimangono in soluzione sali meno idratati, come questo ha luogo per altre soluzioni sovrasature. A circa il 78 % il volume della solu-

zione è eguale a quello dei suoi componenti ed in seguito la curva ascende rapidamente, ma in modo molto regolare.

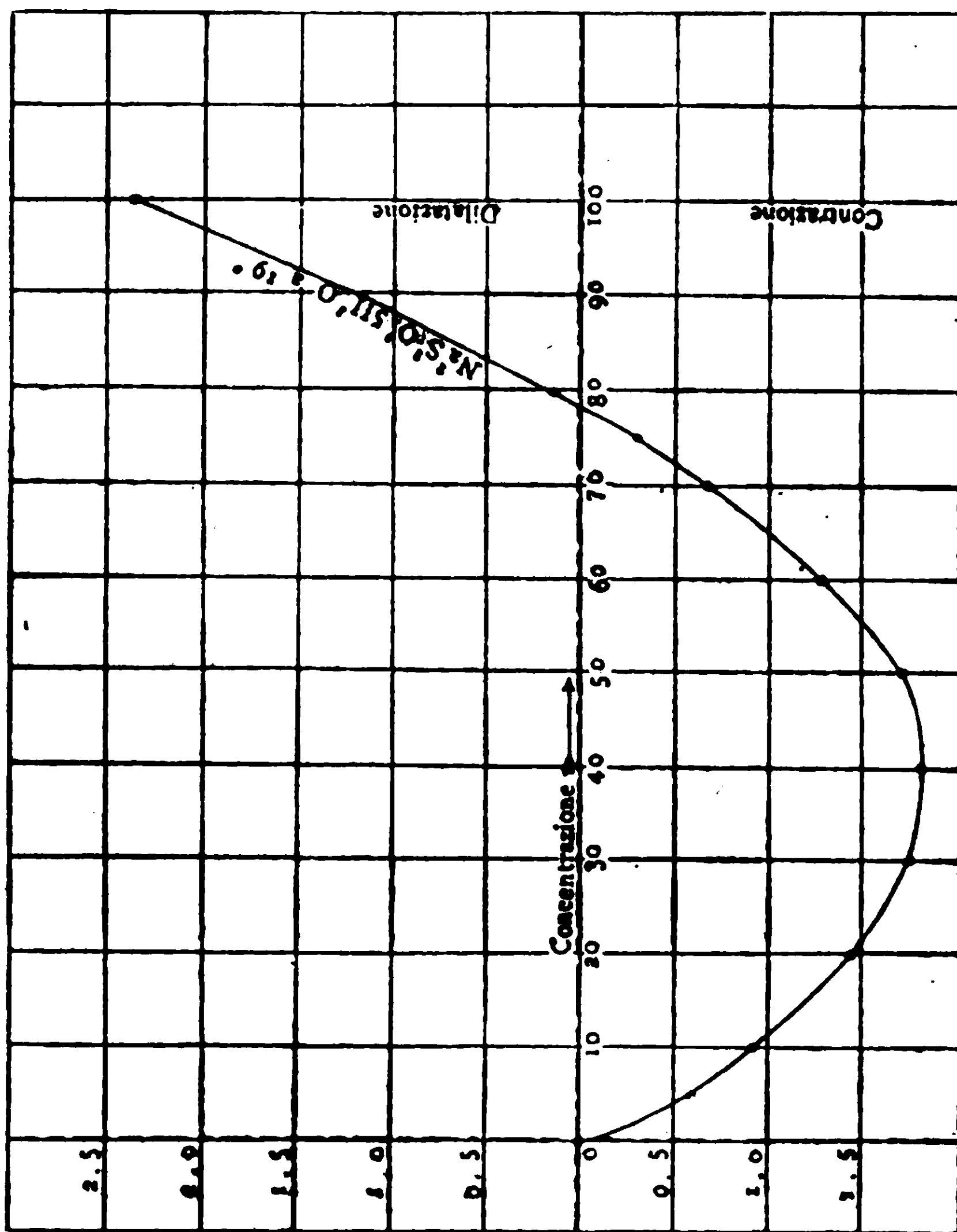



Fig. 4a.

Confrontando con questa curva quella che Lecoq de Boisbaudran ha comunicata nei Comptes rendus **121**, p. 101, si dovrà confessare, che quest' ultimo rappresenta il fenomeno tutto al più per maggiori concentrazioni, ma non nel completo suo percorso. La causa non istà in ciò, che l' autore si serve del peso specifico un po' più alto 1,752 per il sale solido, ma bensì nella circostanza, che egli riferisce il cambiamento di volume soltanto al sale sciolto, ammettendo che il solvente non vi prenda parte. Questo modo di calcolo non sembra ammissibile, per chi considera le soluzioni come

veri composti, le cui oondizioni di volume devono essere riferite al composto intero e non ad una singola sua parte, appunto le stesse considerazioni, che tutti applicano ai veri composti chimici.

Abbiamo già accennato, che noi vediamo due serie differenti di fenomeni, da una parte nelle dilatazioni osservate per le soluzioni di sali ammoniacali e, dall'altra parte, in quelle constatate per le soluzioni concentrate o scvrasature di sali metallici molto idratati. Queste due seıie, del resto, trovano la loro spiegazione in dissociazioni. Nelle soluzioni dei sali metallici molto idratati, si tratta di una trasformazione di una parte o di tutta l'acqua di cristallizzazione in acqua di soluzione. I singoli fattori possono in questo caso sottoporsi più facilmente al calcolo. Rimane pur sempre incerta la contrazione, che, senza dubbio, ha luogo nella soluzione dei sali meno idratati nell'acqua.

Nei sali ammoniacali il problema è assai più complesso. Per essi bisogna ammettere una parziale dissociazione in acido ed ammoniaca, come essa è provata già da molto tempo per il cloruro ammonico. Si tratta qui in primo luogo di sapere quale sia l'influenza della massa d'acqua presente sulla dissociazione medesima. Per rispondere a tale quesito sarebbe conveniente, se non indispensabile, di esprimere in molecole la proporzione tra sale ed acqua. Resulta dai valori raccolti nella precedente memoria, che la presenza di una più grande quantità di molecole d'acqua si oppone alla dissociaziune del sale. Abbiamo per es. i seguenti valori in molecole:

	Proc.	proporzione molec.	Dilatazione
Cloruro	30	1 : 7 H^2O	2,65 %
Bromuro	30	1 : 12,7	1,5 „
Nitrato	30	1 : 10,3	1,0 „
Nitrato	64	1 : 2,5	4,1 „

Rimane poi il quesito più importante, se ed in quale modo i prodotti della dissociazione dei sali ammoniacali siano combinati col sale rimasto indecomposto e in quali condizioni di volume i singoli composti siano uniti col solvente, per dare come somma

algebrica la dilatazione osservata. Si vede che questi problemi sono di natura molto più complessa e più difficile a sottoporsi al calcolo, siccome ci mancano metodi ed elementi per una determinazione quantitativa. I metodi crioscopici ed ebullioscopici non sono adatti, essendo che, a temperature estreme, si ha un cambiamento più o meno profondo delle condizioni, che qui sono d'importanza primaria. Bisogna che concorrano i metodi fisici, applicabili, a media temperatura, per ravvicinarsi alla soluzione di questi problemi.

Firenze, Istituto di Studi Superiori.

Sulla preparazione delle β-asparagine attive;

di A. PIUTTI.

Sarebbe utile per molti riguardi ottenere direttamente ed in copia l'asparagina destrogira dolce che, dieci anni fa, rinvenni nelle veccie germogliate [1].

Il metodo di estrazione dalla pianta fornisce poca asparagina dolce, 100 gr. circa sopra 6500 Kgr. di veccie germogliate, poichè appena è formata scompare assai più presto dell'altra specie, impiegata nella sintesi delle sostanze azotate necessarie per lo sviluppo della pianta. Nè sono più convenienti i modi che mi hanno servito più tardi a preparare questa asparagina dalll'aspartato etilico inattivo naturale, o da quello inattivo ottenuto sinteticamente [2].

Perciò quando comparve il lavoro di P. Walden [3] sulla produzione di alogenorotatorii antipodi, partendo dallo stesso composto iniziale: l'asparagina ordinaria, ho subito pensato di servirmi dell'acido bromosuccinammico levogiro (che si ottiene disazotando e bromurando contemporaneamente questa asparagina) per tentare la produzione della specie destrogira.

Evidentemente se dall'acido bromosuccinammico levogiro si ricava, come ha dimostrato Walden [4], lo stesso acido malico de-

(1) Orosi, anno IX, fasc. VI, giugno 1886. Ber. XIX, 1691.
(2) Gazz. chim. XVIII, 457.
(3) Ber. XXVIII, 2766.
(4) Ber. XXIX, 138.

strogiro che si ottiene dall' asparagina destrogira, era lecito supporre che nella sua amidazione avrebbe fornito l'*asparagina destrogira* e siccome l' acido bromosuccinammico levogiro si può avere facilmente ed in grande quantità dall'asparagina ordinaria così il metodo sarebbe stato conveniente per la preparazione dell'asparagina dolce e nello stesso tempo avrebbe permessa la soluzione del problema di passare dall' una all' altra asparagina rotatoria senza l'intermezzo di composti inattivi.

Azione dell'NH_3 alcoolica sull'acido bromosuccinammico levogiro.

L'acido bromosuccinammico levogiro $[\alpha]_D = 68,2$ (1), addizionato con cinque volte il peso di una soluzione concentrata di ammoniaca nell'alcool a 99°,5, si trasforma in una massa cristallina trasparente che dibattuta fortemente si scioglie. Però a poco a poco, dalla soluzione limpida si depongono minuti cristalli pesanti che raccolti e cristallizzati dall'acqua si presentano sotto forma di prismi splendenti che scaldati a 190° ingialliscono ed a 200° cominciano a scomporsi. Il massimo della decomposizione si osserva dai 210° ai 212°.

Questa sostanza è anidra, otticamente inattiva, non contiene bromo e sviluppa ammoniaca con latte di magnesia. Con soluzione calda di potassa al 30 °/0 dà ammoniaca e fumarato potassico; con acido cloridrico fornisce un acido poco solubile nell' acqua fredda, e che cristallizza dalla bollente in aghetti splendenti fusibili con decomposizione verso 226° (2).

Tutti questi caratteri permettono di concludere che la sostanza non è altro che *fumarammato ammonico.*

Infatti :

Gr. 0,210 scomposti col metodo di Kjeldahl saturarono cc. 31,7 di

$H_2SO_4 \frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,04438 di azoto.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $\begin{matrix} CH.CO.NH_2 \\ \Vert \\ CH.COO.NH_4 \end{matrix}$
N	21,13	21,21

(1) Walden, $[\alpha]_D = -67,12$.

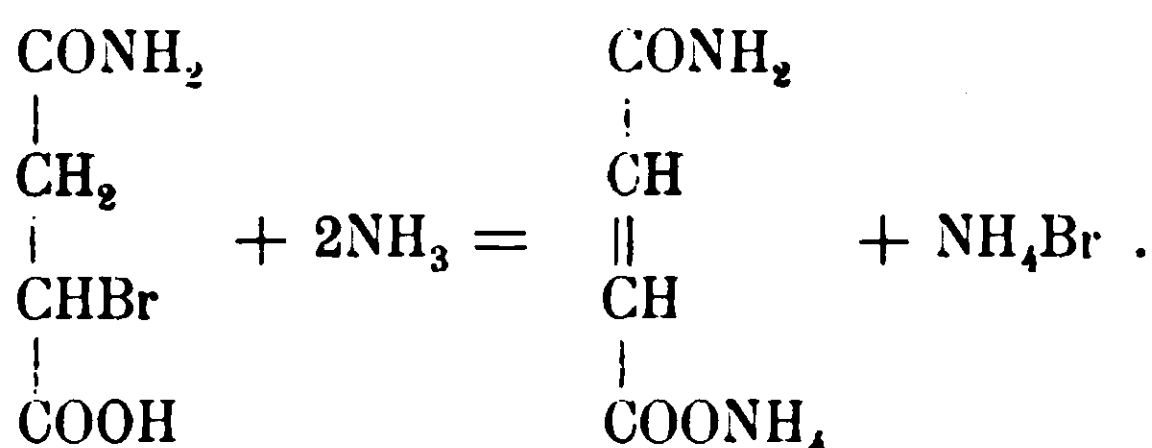
(2) Secondo Michael e Wing (Ann. Chem. journ. 6, 420) l' acido fumarammico fonde a 217°.

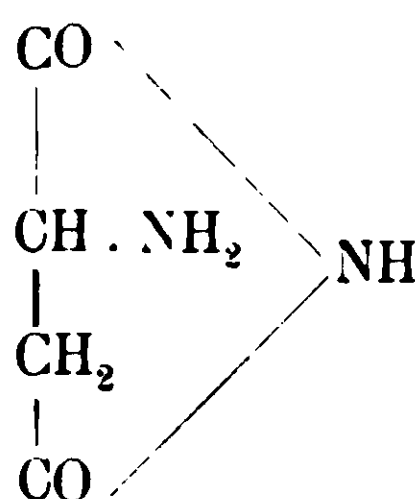
Gr. 0,2337 di sale di argento, ottenuto per doppia decomposizione colla quantità calcolata di $AgNO_3$, dettero nella calcinazione gr. 0,1138 di argento.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $\begin{matrix} CH\ CO.NH_2 \\ \parallel \\ CH.COOAg \end{matrix}$
Ag	48,69	48,64

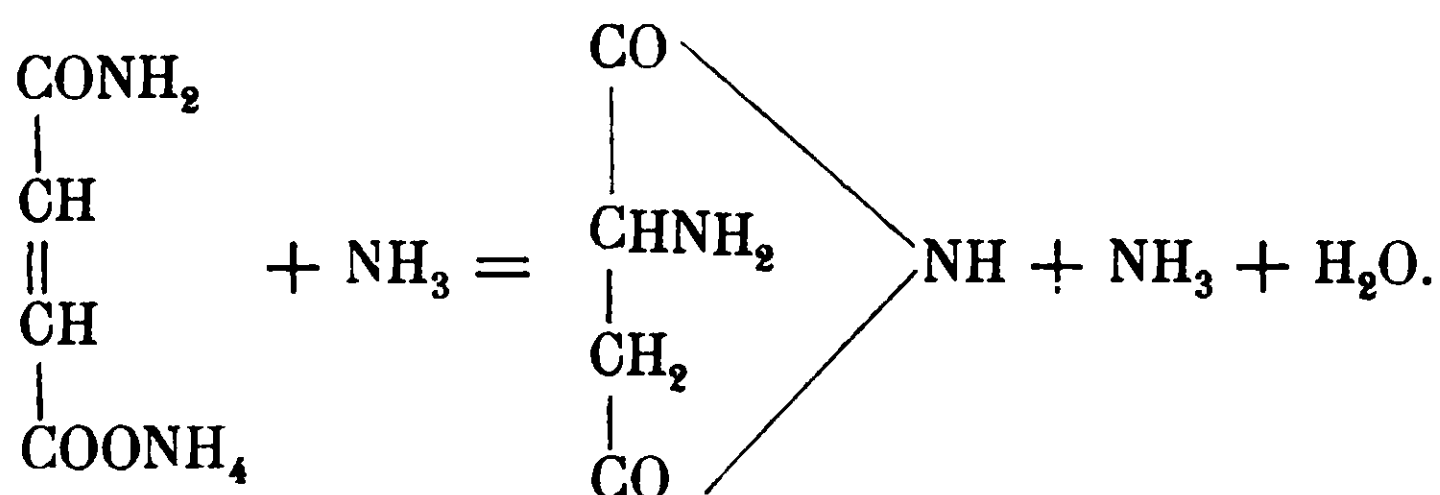
La soluzione alcoolica ammoniacale da cui venne separato il fumarammato ammonico fornisce ancora una piccola quantità di questo sale, molto bromuro ammonico e nessun altro prodotto. Perciò la decomposizione dell'acido bromosuccinammico levogiro con ammoniaca alcoolica a freddo avviene nettamente secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CH \\ \parallel \\ CH \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} + NH_4Br\ .$$

Se l'acido bromosuccinammico o anche il fumarammato ammonico si scaldano per qualche ora con ammoniaca alcoolica a temperatura più alta (150-160°), insieme a sostanze amorfe e fluorescenti, si ottiene in piccola quantità un prodotto poco solubile nell'alcool, cristallizzabile da molta acqua bollente in aghetti splendenti fusibile con decomposizione verso i 275°; identico per caratteri e proprietà colla aspartimmide :

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CH\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \Big\rangle NH$$

che ottenni dieci anni fa nell'amidazione dell'aspartato etilico inat-

tivo naturale [1] e che più tardi ebbero anche Körner e Menozzi nella amidazione degli eteri fumarici e maleinici [2].

Evidentemente l'aspartimmide si forma per addizione di ammoniaca al doppio legame del composto fumarico da cui si elimina contemporaneamente acqua ed ammoniaca secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \Big> NH + NH_3 + H_2O.$$

L'aspartimmide è un composto otticamente inattivo, ma, come hanno dimostrato Körner e Menozzi (loc. cit.), scaldato dai 100° ai 105° con ammoniaca acquosa fornisce un' asparagina, che essi hanno descritta come inattiva [3] ed è così riportata nel classico trattato del Beilstein [4], ma che il La Valle, dall'esame cristallografico, dimostrò non essere altro che una mescolanza di cristalli emiedrici delle due asparagine rotatorie.

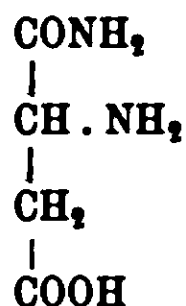
Se quindi colla produzione dell' aspartimmide dall' acido bromosuccinammico levogiro si dimostra la produzione delle due asparagine attive, e quindi anche della destrogira, il metodo non si raccomanda nè per semplicità, nè per rendimento. I composti attivi si formano anche in questo caso mediante composti intermediarii inattivi.

(1) Orosi, IX, p. 198 (1886). Gazz. chim. XVIII, 473 (1888).

(2) Gazz. chim. XVII, 229 (1887). Secondo gli autori l'aspartimmide si altera annerendo verso i 250°.

(3) Gazz. chim. XVII loc. cit. e pag. 175.

(4) In questo stesso trattato III ediz., pag. 1379 si confondo questa ipotetica asparagina inattiva coll'α-asparagina inattiva isomera:

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

da me ottenuta nella amidazione dell'aspartato etilico inattivo (Gazz. chim. XVIII, 474) e dall'α-aspartato monoetilico fus. 164-165° (Gazz. chim. XVIII, 463).

La grande facilità di produzione di derivati fumarici dall' asparagina per mezzo dell' acido bromosuccinammico richiamò la mia attenzione sul fatto che sin qui da essa si ottennero soltanto derivati fumarici (azione del calore, dei joduri alcoolici, dell'anidride ftalica ecc.) e che per questo riguardo essa si comporta come alcune maleinimmidi di cui recentemente mi sono occupato insieme al dottor Giustiniani (metil, etil, benzilmaleinimmide) (1).

Queste immidi vennero preparate a scopo di confronto dagli acidi maleinammici corrispondenti, ottenuti facendo agire le ammine sopra soluzioni benzoliche di anidride maleica. Però facendo passare un eccesso di etilamina nella soluzione benzolica dell'anidride maleica osservai che si formava dopo qualche tempo una sostanza che non aveva più i caratteri di un acido etilmaleinammico, bensì quelli di un acido amidato sostituito.—E poichè così facilmente aveva luogo l'addizione dell' amina al doppio legame dell' anidride maleica, diventava interessante di ristudiare il caso più semplice dell' azione dell' ammoniaca sull' anidride maleica, nella quale, come è noto, l'Anschütz (2) operando in soluzione cloroformica o benzolica anidre ottenne soltanto maleinammato ammonico.

A temperatura ordinaria, anche adoperando soluzioni alcooliche di ammoniaca si arriva allo stesso risoltato avuto dall' Anschütz, ma facendo invece agire in tubo chiuso dai 105 ai 110° sull' anidride maleica (1 p.) soluzioni concentrate di ammoniaca nell'alcool assoluto (10 p.) si ottiene un prodotto di aspetto resinoso, quasi fuso, leggermente colorato in giallo, il quale sciolto nell' acqua e addizionato con ossido di rame di Peligot, dà una soluzione fortemente azzurra da cui a poco a poco si depongono minuti cristalli di un sale di rame quasi insolubile nell'acqua (3) ma che, sramato con idrogeno solforato, fornisce una mescolanza delle due asparagine rotatorie identiche per caratteri e proprietà colle naturali.

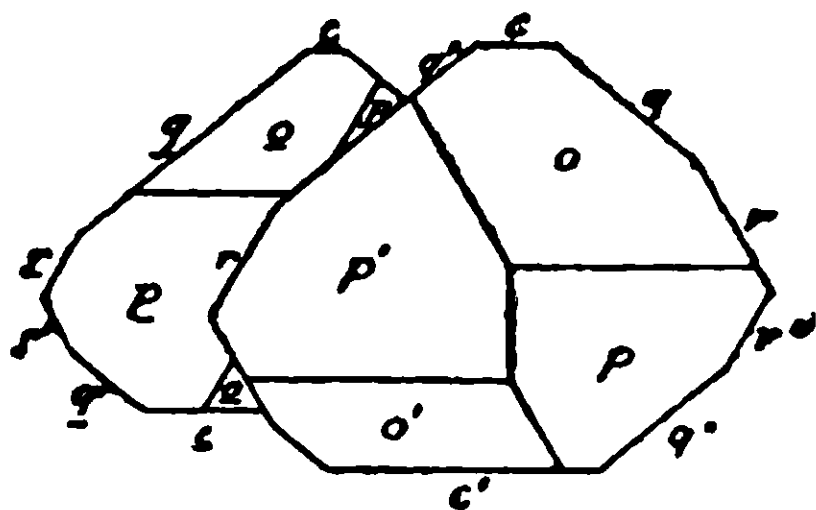
I cristalli ottenuti per lenta evaporazione delle soluzioni acquose vennero compiacentemente studiati dal Prof. E. Scacchi, il quale mi riferì quanto segue:

" I cristalli presi ad esame sono incolori, con splendore vitreo

(1) Gazz. chim. XXVI, 481.

(2) Liebig's Ann. 259, 188.

(3) È bene facilitare la equazione di questo sale fregando fortemente le pareti del cristallizzatore o seminando cristalli ottenuti in operazioni procedenti.

“ ed in forma di prismi alquanto allungati. Dalla disposizione delle facce terminali e dai valori angolari ottenuti, risulta che la sostanza appartiene al *sistema rombico, classe emiedrica.*

“ Le misure eseguite sui detti cristalli dimostrano che essi non sono diversi da quelli dell'asparagina, come può rilevarsi dal quadro seguente che riporta le misure eseguite sui cristalli esaminati, paragonate a quelle corrispondenti per l'asparagina (vedi Rammelsberg C. F., Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie, Abtheilung II, 1882, p. 187) „.

	Angoli misurati			Ramm.	Miller	Pasteur	Kopp	
	medie	n	limiti					
Co	63°,12'	3	63°,10'—63°,21'	62°,47'	—	63°,07'	—	
op	27 ,15	3	26 ,47 —27 ,43	27 ,00	—	—	27°,49'	
pC'	90 ,03	1	—	—	—	—	—	
ro	57 ,04	2	57 ,01 —57 ,07	—	—	—	—	
op'	55 ,35	2	55 ,32 —55 ,38	—	—	—	—	
p'r	69 ,18 ½	2	68 ,58 —69 ,39	—	—	—	—	40°,54' (Bernhardi)
Cq	39 ,52	3	39 ,16 —40 ,37	—	39°,47'	—	—	
qr	21 ,22	2	21 ,03 —21 ,41	—	—	—	—	
Cr	59 ,25	1	—	—	—	59 ,14	—	
rr''	62 ,11	1	—	—	62 ,42	—	63 ,10	
pp'	50 ,20	1	—	50 ,20	50 ,42	50 ,23	50 ,45	50°,42' (Groth)
oq'	84 ,22	1	—	—	—	—	—	
q'p'	73 ,32	1	—	—	—	—	—	
oq	52 ,58	1	—	—	—	—	—	

Tra i cristalli si osservano alcuni geminati di complemento, dove le due specie emiedriche si distinguono facilmente l'una dall'altra.

Nelle prove fatte sin qui circa il quarto dell' anidride maleica

si è potuto trasformare, nel modo indicato, nelle β-asparagine, separabili mediante cristallizzazione e successiva cernita, epperò questo metodo si presta abbastanza bene per la preparazione dell'asparagina destrogira.

La diretta trasformazione dell' anidride maleica in asparagine rotatorie mediante l'ammoniaca alcoolica non permette però di concludere sulla configurazione malenoide dei composti aspartici poichè essi vennero ottenuti anche da derivati fumarici.

Sono attualmente occupato a studiare l'azione dell'ammoniaca e delle ammine sopra altre anidridi non sature, fra cui la citraconica, pirocinconica, xeronica, glutaconica, ecc. desiderando riservarmi questo metodo per la produzione di altri amidoacidi omologhi dell'asparagina.

Napoli, R. Università, Agosto 1896.

Gruppo della ββ-dicanfora;

di G. ODDO.

In un lavoro precedente [1] dimostrai che, contrariamente a quanto aveva asserito R. Schiff [2], nell'azione del sodio sulla bromocanfora in soluzione nel toluene oltre la sodiocanfora e il sodioborneolo si forma un' altra sostanza, che ricavai trattando con anidride carbonica e successivamente con acqua il miscuglio di questi sodiocomposti, e per il suo comportamento chimico la chiamai dicanfochinone. Mostrai che essa esiste sotto due forme isomere (p. f. 130 e 150°) o, interpretandone la costituzione, ammisi che essa deriva per perdita di due atomi di idrogeno, dalla quale dicanfora, formatasi nella prima fase della reazione, ma che allora non tentai d'isolare, come non cercai di spiegare in qual modo tale perdita d'idrogeno potesse avvenire.

Le difficoltà gravi che s'incontrano per preparare il dicanfochinone con questo processo, in una forma isomera o l'altra, puro e

(1) Gazz. chim. ital. 1893, pag. 314, Voi. II.
(2) Gazz. chim. ital. 1890, pag. 333 e Ber. d. deuts. chem. Gesell. 1880, 1407.

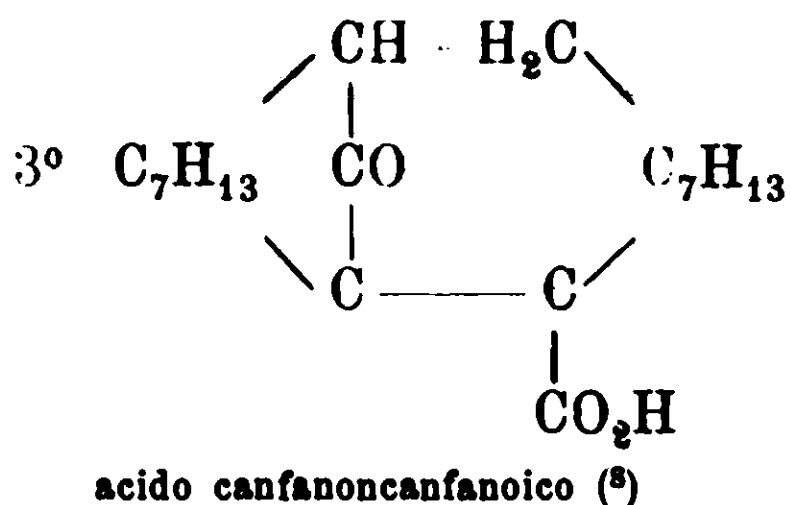
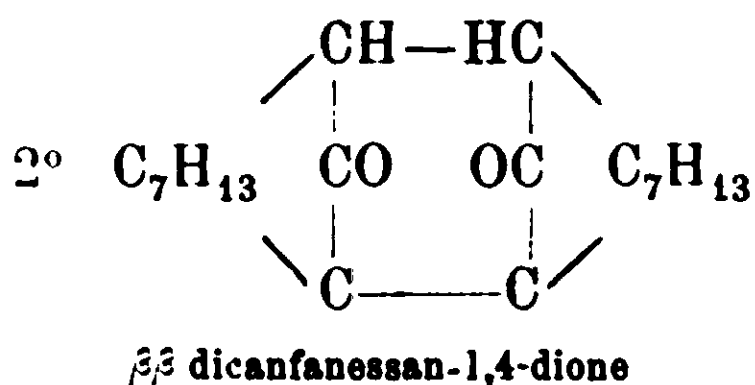
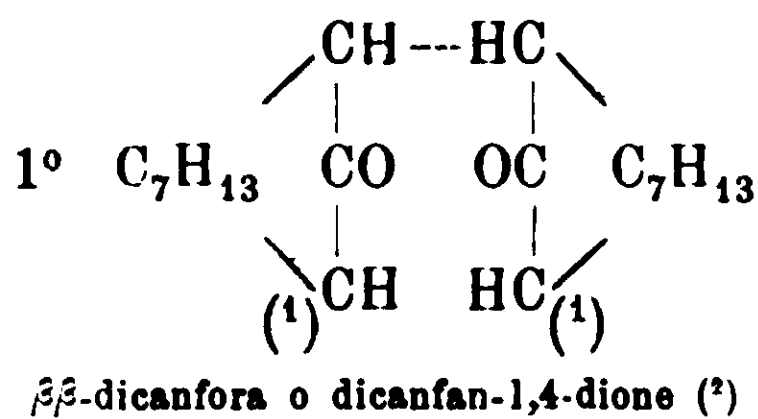
a punto di fusione costante, m' indussero a ricercare un migliore metodo di preparazione; e tentai di raggiungere lo scopo trattando a dirittura con acqua il miscuglio dei sodiocomposti che si forma nell'azione del sodio sulla bromocanfora.

Con mia meraviglia per questa semplice modificazione ottenni risultati del tutto diversi da quelli descritti nella prima memoria, tali però da completare quelle ricerche pubblicate; poichè ho potuto separare oltre la dicanfora, la cui formazione, come ho detto, aveva previsto, una serie di sostanze tra le quali è singolarmente importante una gialla p. f. 192-193°, che si forma in notevole quantità e distillata si trasforma nella modificazione del dicanfochinone p. f. 150°; ed è stato più specialmente con lo studio di essa che sono riuscito a spiegare le diverse fasi di questo nuovo e importante processo.

I prodotti che finora ho isolato nell'azione del sodio sulla bromocanfora e successivamente dell'acqua sono i seguenti:

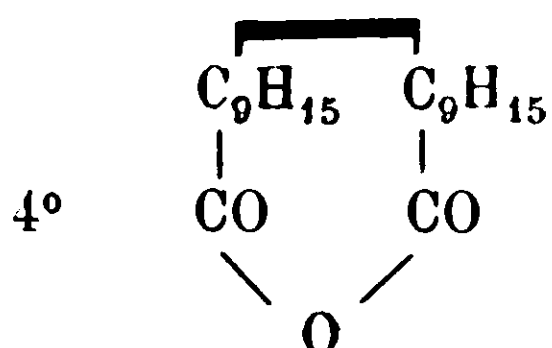
1° ββ-dicanfora o dicanfan-1,4-dione [2]

2° ββ dicanfanessan-1,4-dione

3° acido canfanoncanfanoico [3]

[1] Allo scopo di rendere più facile la composizione tipografica ometterò di segnare in queste e in altre formole analoghe la quarta valenza di questi due atomi di carbonio, che sarebbe diretta verso il C_7H_{13} senza però formare doppio esame con l'altra valenza segnata.

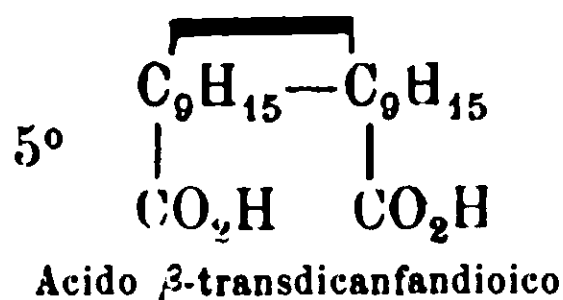
[2] Adotterò la nomenclatura proposta da Baeyer (Ber. 1894, 487).

[3] Quantunque in questo e negli acidi seguenti si sia aperto uno dei nuclei della molecola della canfora, per non introdurre nomi nuovi continuerò per ora ad usare il prefisso canfan.

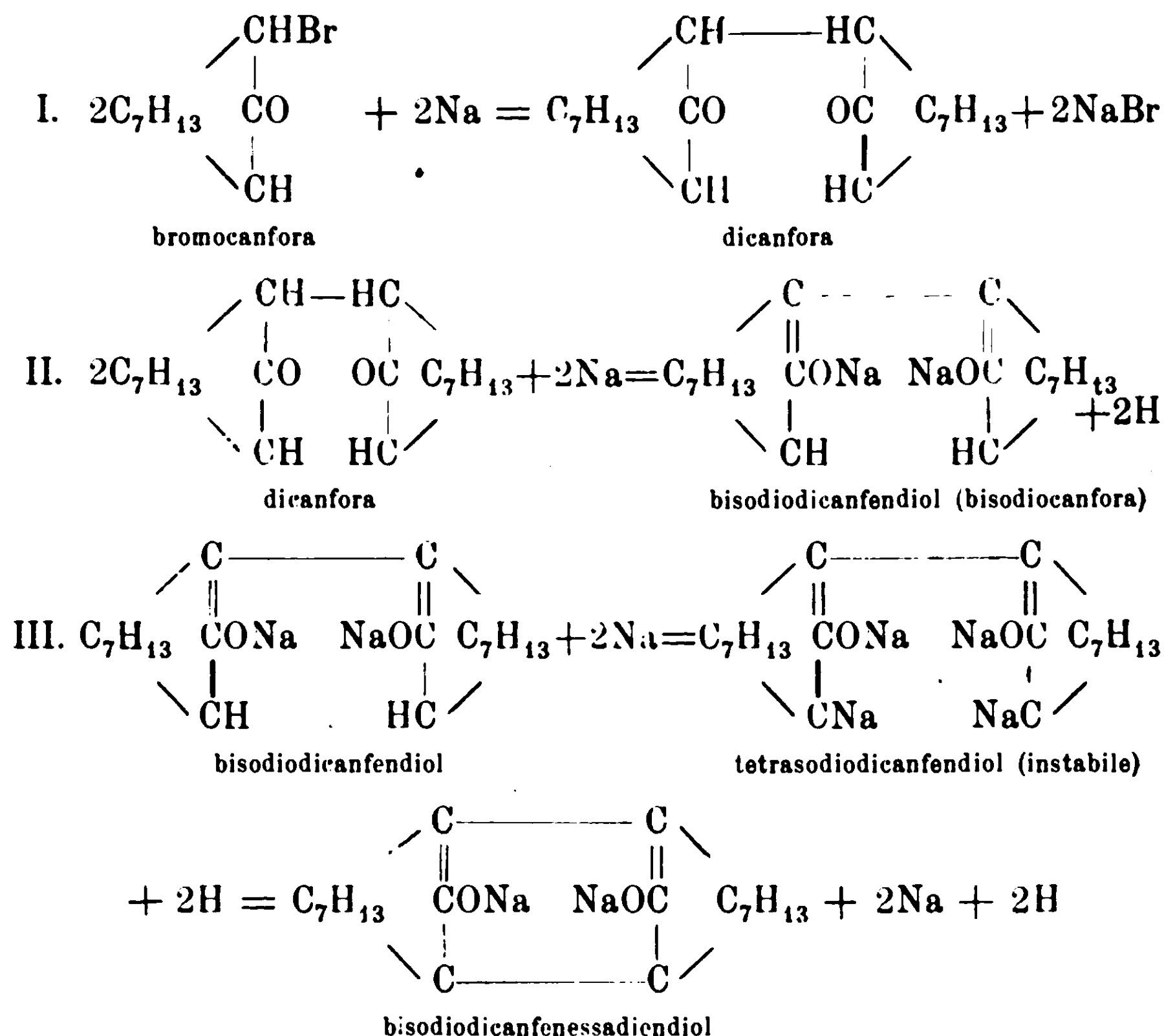
inoltre l'anidride di un acido bicarbossilico:

Anidride dell'acido α-dicanfandioico

e un acido bicarbossilico:

```
       ┌──────────┐
       C9H15—C9H15
  5°   |      |
      CO2H   CO2H
```

Acido β-transdicanfandioico

che fornisce un'anidride diversa dalla precedente.

Le diverse fasi del processo della reazione per le quali si formano tutte queste sostanze riescono evidenti con la seguente interpretazione:

```
          /CHBr                    /CH——————HC\
         /  |                     /  |       |  \
I. 2C7H13  CO   + 2Na = C7H13   CO        OC   C7H13 + 2NaBr
         \  |                     \  |       |  /
          \CH                      \CH      HC/
      bromocanfora                     dicanfora

          /CH—HC\                   /C - - - - C\
         /  |   | \                /  ||      ||  \
II. 2C7H13 CO  OC C7H13 + 2Na = C7H13 CONa  NaOC  C7H13
         \  |   | /                \  |       |  /      + 2H
          \CH  HC/                  \CH      HC/
         dicanfora                bisodiodicanfendiol (bisodiocanfora)

         /C————————C\                 /C——————————C\
        /  ||      || \              /  ||        || \
III. C7H13 CONa  NaOC C7H13 + 2Na = C7H13 CONa  NaOC  C7H13
        \  |       |  /              \  |         |  /
         \CH      HC/                 \CNa      NaC/
        bisodiodicanfendiol       tetrasodiodicanfendiol (instabile)

                  /C——————————C\
                 /  ||        || \
+ 2H = C7H13  CONa   NaOC   C7H13 + 2Na + 2H
                 \  |         |  /
                  \C——————————C/
             bisodiodicanfenessadiendiol
```

L'idrogeno che esce dalla dicanfora non si svolge, ma riduce una parte della bromocanfora e, come mostrerò in altra memoria, anche degli altri prodotti in canfora e borneolo, i quali alla loro volta per l'azione del sodio forniscono sodiocanfora (e anche bisodio) e sodioborneolo.

Quindi il miscuglio dei prodotti dell'azione del sodio sulla bromocanfora risulta costituito da

1° sodioborneolo,

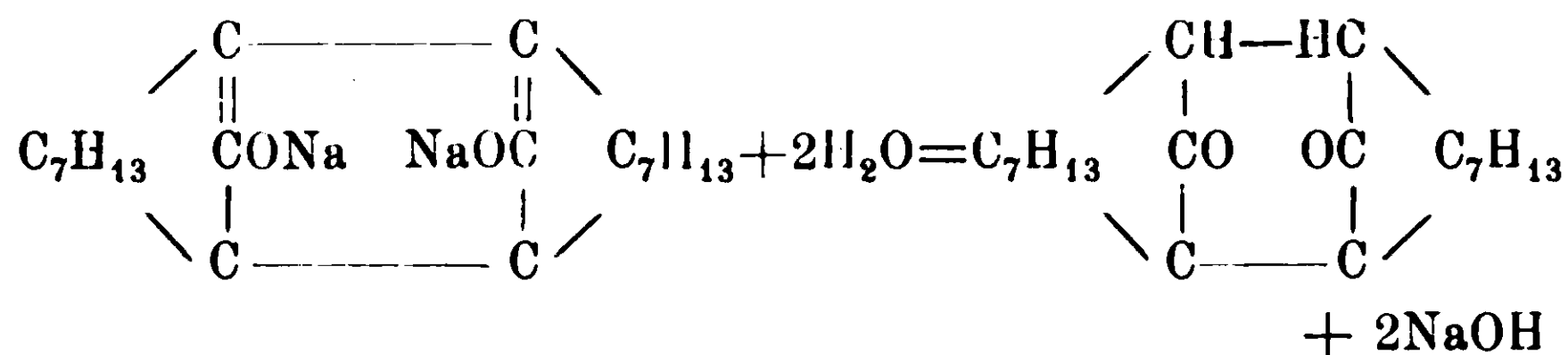
2° sodiocanfora (e anche bisodio),

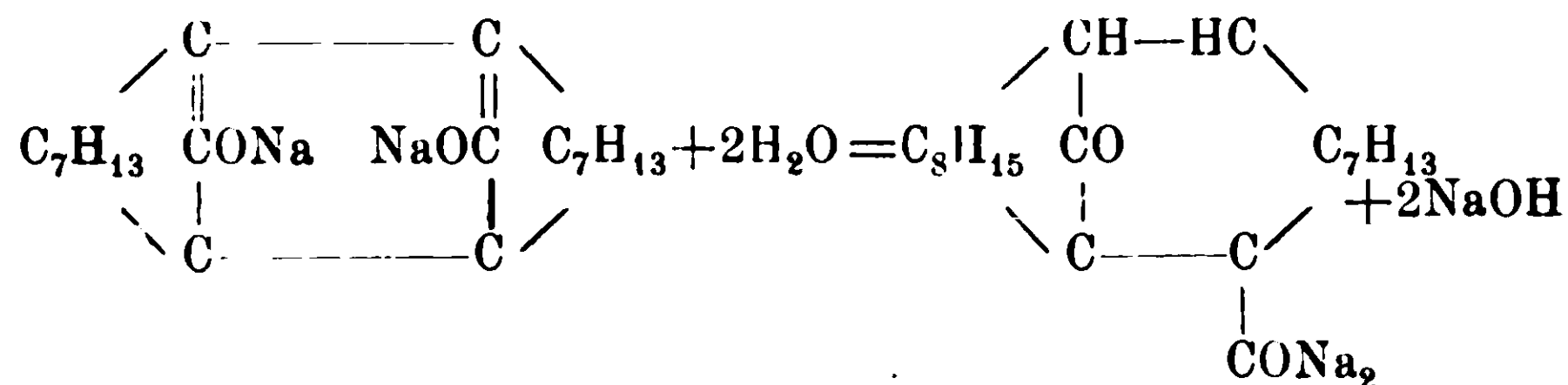
3° sodiodicanfora (bi e tetra),

4° sodiodicanfenessadiendiol.

Per l'azione successiva dell'acqua i primi tre sodiocomposti eliminano il sodio allo stato di idrato e fissano idrogeno, formando borneol, canfora e dicanfora. Il sodiodicanfenessadiendiol invece può subire per l'azione di due molecole di acqua una qualunque di queste tre reazioni :

1° Elimina tutto il sodio come idrato e fissa due atomi d'idrogeno, e dà il dicanfanessan-1,4-dione :

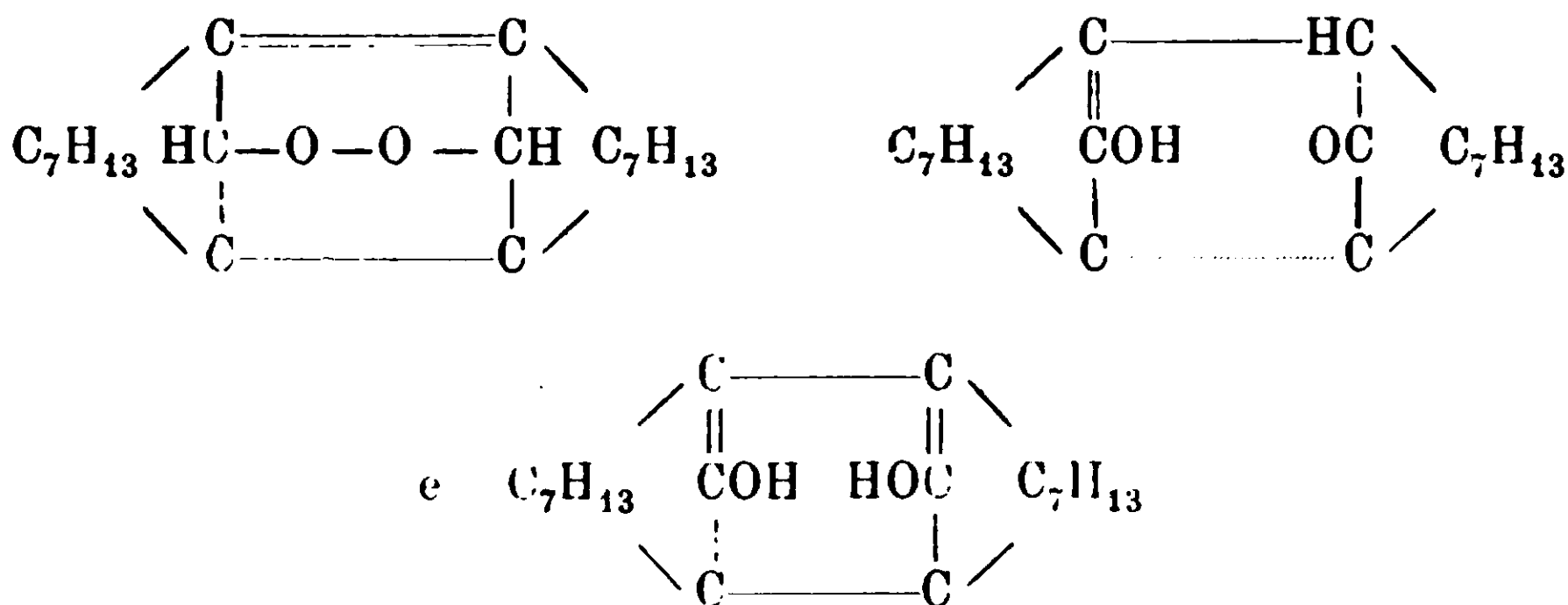
```
       C ———————— C                           CH—HC
     / ||         || \                      /  |    |  \
C7H13  CONa   NaOC   C7H13+2H2O=C7H13   CO    OC   C7H13
     \  |          |  /                     \  |    |  /
       C ———————— C                           C————C
                                                     + 2NaOH
```

2° Elimina un solo atomo di sodio come idrato e fissa un atomo di idrogeno e una molecola di acqua e dà l'acido canfanoncanfanoico :

```
       C ———————— C                         CH—HC
     / ||         || \                    /  |      \
C7H13  CONa   NaOC   C7H13+2H2O=C8H15   CO         C7H13
     \  |          |  /                   \  |      /   +2NaOH
       C ———————— C                         C————C
                                                 |
                                               CONa2
```

3° Fissa tutte e due le molecole di acqua e dà gli acidi dioici.

Riesce ora facile spiegare perchè se su quel miscuglio dei sodiocomposti che si forma nell'azione del sodio sulla bromocanfora

si fa agire prima anidride carbonica e poi acqua si arrivi a risultati diversi.

L'anidride carbonica difatti trasforma tutti i sodiocomposti nei sali degli acidi carbonici corrispondenti, che sono però dotati di stabilità diversa: il più stabile fra tutti è l'acido canfocarbonico, che si può ricavare facilmente, come è noto, dalle acque di lavaggio [1]; meno stabili sono il dicanfodicarbonico ed il borneolcarbonico; e pochissimo stabile il dicanfenessadiendioldicarbonico. Quest' ultimo a contatto dell' acqua si decompone subito; ma è degno di nota il fatto che non fornisce il dicanfanessan-1,4-dione, come nella decomposizione del sodiocomposto a dirittura con acqua, bensì un miscuglio di isomeri ciclici e non saturi di questo corpo, pei quali le formolo che ho date nella prima memoria vanno quindi corrette e sostituite con queste altre:

```
     /C=========C\                  /C---------HC\
    / |         | \                / ||         |  \
C7H13 HC—O—O — CH C7H13       C7H13 COH        OC  C7H13
    \ |         | /                \ |          |  /
     \C---------C/                  \C..........C/

                  /C---------C\
                 / ||        || \
        e   C7H13  COH      HOC  C7H13
                 \ |         |  /
                  \C---------C/
```

Di queste forme isomere possibili nel primo lavoro ne isolai due, una a p. f. 150^0 (più esattamente ora ho trovato 155-156^0) e l'altra a p. f. 130^0. La prima formola credo spetti all'isomero p. f. 155-156^0, come dimostrerò, il quale si ottiene anche, come ho detto, distillando il dicanfanessandione.

Se questa interpretazione era esatta doveva riuscire a separare la dicanfora anche tra i prodotti dell'azione dell'anidride carbonica, e difatti ripetendo l'esperienza come è descritto nella prima memoria e, dopo aver fatto saturare con anidride carbonica, lavando rapidamente con acqua e distillando in corrente di vapore queste acque filtrate, col riscaldamento precipitò sostanza solida della quale

[1] Gazz. chim. ital. XXIII, parte I, 70.

una parte distillò a vapore (era borneol con poca canfora), un'altra parte non volatile rimase nel pallone; raccolta e cristallizzata da ligroina mostrò tutti i caratteri della dicanfora. Il rendimento però fu scarsissimo: da gr. 80 di bromocanfora ne ricavai circa gr. 2.

Quali sono i fatti sperimentali che conducono a queste formolo per i composti ottenuti?

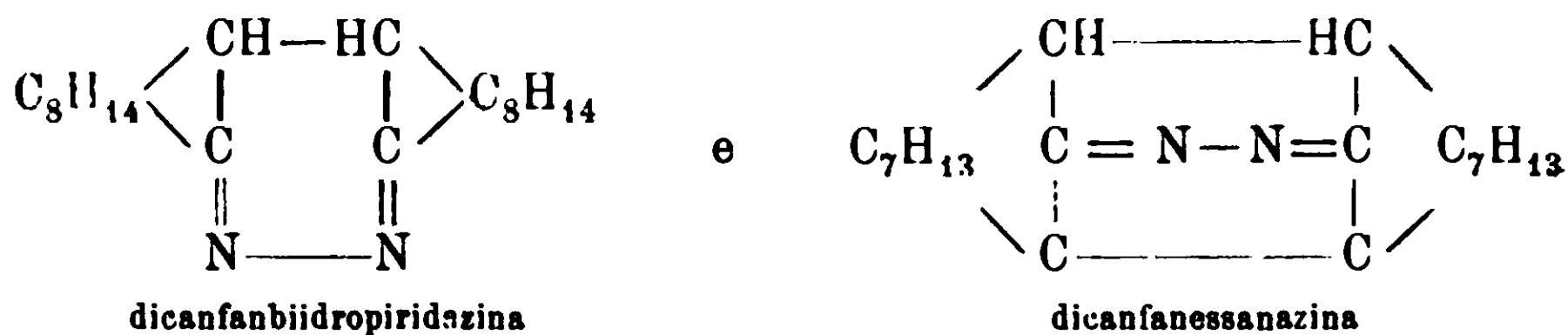
È noto che il Br nella bromocanfora è legato all'atomo di carbonio che nella formazione dell'acido canforico diventa carbossile (1). in un lavoro precedente (2) indicando con α il carbonio al quale è attaccato l'ossigeno nella canfora, chiamai β l'atomo di carbonio sopradetto. In questa serie di composti quindi l'unione delle due molecole è in posizione ββ.

Nella dicanfora e nel dicanfanessan-1,4-dione la distribuzione degli atomi nella molecola è identica; perchè per riduzione del dicanfanessandione si ottiene dicanfora e viceversa per ossidazione della dicanfora il dicanfanessandione. Aggiungerò inoltre fin da ora che per riduzione della dicanfora si ritorna alla canfora.

Che la formazione del dicanfanessan-1,4-dione possa avvenire indipendentemente dall'azione dell'ossigeno dell'aria lo dimostra il fatto che si ottiene anche dall'azione del sodio sulla bromocanfora in corrente d'idrogeno: è necessario quindi ammettere, quando si compie quell'energica reazione del sodio sulla bromocanfora, che il metallo agendo successivamente sulla dicanfora formatasi, non sostituisca soltanto 2, bensì anche 4 atomi di idrogeno.

La dicanfora e il dicanfanessan-1,4-dione sono dichetoni 1,4 perchè reagendo con l'idrossilammina e la fenilidrazina e con l'idrazina danno rispettivamente:

```
        CH—HC                               CH————————HC
C8H14<  |    |  >C8H14           e        /  |            |  \
        C    C                       C7H13   C = N—N = C    C7H13
        ||   ||                           \  |            |  /
        N————N                               C————————————C
```

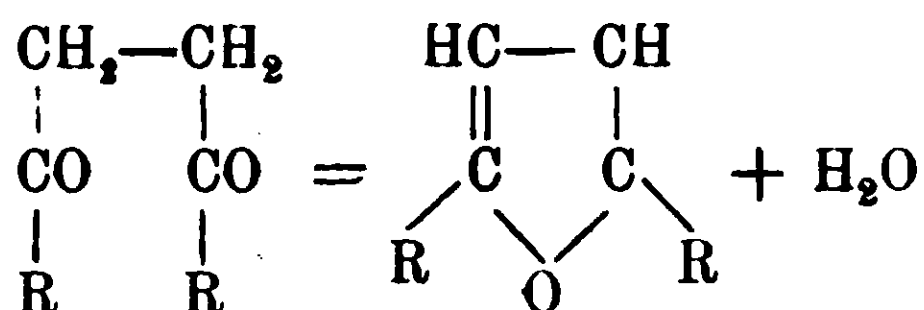
dicanfanbiidropiridazina — dicanfanessanazina

bellissime basi che nettamente le caratterizzano.

Differiscono però completamente per la loro stabilità. La dican-

(1) Gazz. chim. ital. 1887, 242.

(2) Gazz. chim. ital. 1896, 405, vol. I.

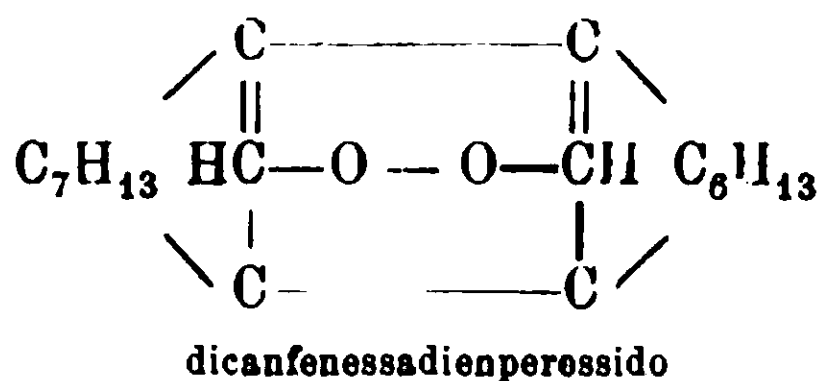
fora infatti, come tutti i dichetoni 1,4, si altera facilmente, sia che venga distillata o riscaldata con acido cloridrico in tubo chiuso a circa 180°. Si forma in un caso e nell' altro un miscuglio di prodotti a p. f. molto basso e irregolare, tra i quali è da prevedere l' esistenza del dicanfenfurano, formatosi per la nota reazione di Paal ([1]) dei dichetoni 1,4:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - CH_2 & & HC - CH \\ | \quad\quad | & & \| \quad\quad | \\ CO \quad CO & = & C \quad\quad C \\ | \quad\quad | & & \diagup \quad \diagdown \diagup \quad \diagdown \\ R \quad\quad R & & R \quad\; O \quad\; R \end{array} + H_2O$$

Invece il dicanfanessan-1,4-dione, che è pure un composto saturo, distilla senza decomporsi trasformandosi completamente nell' isomero non saturo p. f. 155-156°, che si ottiene così quasi puro e si può impiegare subito nelle ricerche come tale. Identica trasformazione subisce riscaldandolo in tubi chiusi con anidride acetica a circa 200°. Questo isomero poi si può riscaldare per molte ore con acido cloridrico, con anidride acetica, con isocianato di fenile sino a 230° e resta inalterato.

La facilità quindi del dicanfanessandione a trasformarsi nell'isomero e la grande resistenza di quest' ultimo agli agenti fisici e chimici non si potrebbero spiegare se non si ammettesse per tutti e due la struttura ciclica chinonica, della quale serie di corpi hanno anche il colorito giallo.

All'isomero p. f. 155-156° ho detto che inclino ad attribuire la struttura:

$$\begin{array}{ccccc} & \diagup C & \text{------------} & C \diagdown & \\ & \| & & \| & \\ C_7H_{13} & HC - O & - & O - CH & C_6H_{13} \\ & | & & | & \\ & \diagdown C & \text{------------} & C \diagup & \end{array}$$

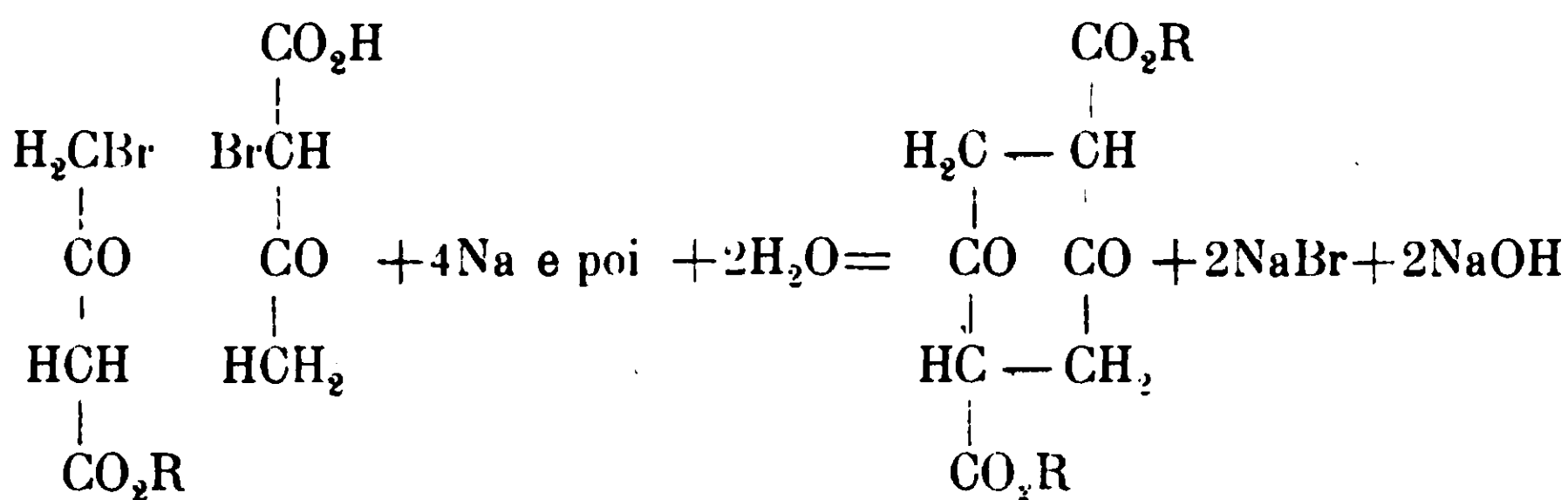
dicanfenessadienperossido

per una serie di fatti sperimentali negativi. Esso difatti non reagisce nelle condizioni dell' altro isomero nè con fenilidrazina nè con idrossilamina, con idrazina dà soltanto tracce di dicanfanes-

([1]) Ber. **17**, 2757 e **18**, 367.

sanazina, oltre che non reagisce, come ho detto sopra, nè con anidride acetica, nè con isocianato di fenile. Importante è il risultato della riduzione con zinco e con acido acetico: mentre il dicanfanessandione si trasforma con rendimento teorico in dicanfora, il dicanfenessadienperossido dà, come mostrai anche nella prima memoria, oltre la dicanfora un'altra sostanza bianca isomera a punto di fusione molto basso, ma che difficilmente si riesce a purificare, questa trattata con idrazina dà una base nella quale un solo atomo di ossigeno è stato sostituito. Io la chiamerò per ora isodicanfora.

Finalmente il dicanfenessadienperossido trattato in soluzione nel toluene con sodio e poi con acqua ridà il dicanfanessan-1,4-dione.

Dimostrato a questo modo il processo dell'azione del sodio sulla bromocanfora, aggiungerò brevemente che la condensazione chinonica che per esso avviene non può dirsi un fatto del tutto nuovo in chimica; poichè Duisberg [1] per l'azione del sodio sull'etere bromoacetacetico ottenne analogamente (sebbene egli non sia riuscito ad interpretare il processo) l'etere tetraidrochinonbicarbonico (o succinilsuccinico):

$$
\begin{array}{cc}
 & CO_2H \\
 & | \\
H_2CBr & BrCH \\
| & | \\
CO & CO \\
| & | \\
HCH & HCH_2 \\
| & \\
CO_2R &
\end{array}
+ 4Na \text{ e poi } + 2H_2O =
\begin{array}{ccc}
 & & CO_2R \\
 & & | \\
H_2C & - & CH \\
| & & \\
CO & & CO \\
| & & | \\
HC & - & CH_2 \\
| & & \\
CO_2R & &
\end{array}
+ 2NaBr + 2NaOH
$$

Più difficile riesce la dimostrazione del processo di azione dell'acqua sul bisodiodicanfenessadiendiol, per il quale si formano gli acidi monoico e dioici; perchè non sono riuscito finora, come per la dicanfora e il dicanfanessandione, a scinderli in prodotti conosciuti, e trattandosi di molecole così complesse le trasposizioni atomiche e di legami sono possibili.

L'acido canfanoncanfanoico si forma dal dicanfanessan-1,4-dione. Dà eteri e sali, non contiene doppio legame, perchè non addiziona

[1] Ann. d. Ch. CCXIII, pag. 154 e Ber. **16**, 133.

bromo, però l'ossigeno chetonico non si presta ad essere sostituito dal gruppo isonitroso o dal residuo della fenilidrazina $=N-NHC_6H_5$.

Finalmente degli acidi dioici la 5ª sostanza fonde a 265⁰, dà sali neutri e acidi e trattata in tubi chiusi con cloruro di acetile fornisce un'anidride. Quando però a questa si addiziona acqua non si riottiene l'acido primitivo, ma un acido bicarbossilico nuovo che fonde a 178-180⁰ ed ha la medesima composizione centesimale del precedente. Di questi due isomeri uno (p. f. 265⁰) è a struttura fumaroide, l'altro (p f. 180⁰) a struttura malenoide. Per dimostrare ciò mi sono avvalso del processo elegante che io ho scoperto nel 1896 [1] e studiai in seguito estesamente col dottor Manuelli [2] per preparare le anidridi degli acidi bibasici 1,4: ho agitato cioè la soluzione acquosa alcalina dei due acidi con anidride acetica: l'acido che fonde a 265⁰ riprecipitò inalterato, viceversa quello che fonde a 180⁰ fornì l'anidride che l'altro acido aveva dato] con cloruro di acetile in tubo chiuso e lo aveva poi generato.

La 4ª sostanza finalmente è un'anidride di un acido bicarbossilico isomero ai due precedenti, come si può vedere dai risultati sperimentali, acido che non può esistere allo stato libero, perchè precipita tosto come anidride.

Parte sperimentale.

Metodo di preparazione di tutte le sostanze del gruppo.

In un pallone della capacità di due litri e mezzo si versano cc. 1100 di toluene [3] ordinario, gr. 30 di sodio tagliato in fili non molto sottili e gr. 150 di bromocanfora e si riscalda a ricadere a bagno d'olio facendo uso di una lampada a tre becchi per innalzare rapidamente la temperatura del bagno e sovrariscaldarlo, e di un refrigerante Liebig o di Schiff però a canna larga. Avviene così subito la reazione energica descritta nella prima memoria, che dura tale per alcuni minuti e in questo tempo quasi tutto il sodio si

(1) Gazz. chim. ital. XXVI, I, 405.

(2) Gazz. chim. ital. XXVI, II, 477.

(3) Il toluene basta disseccarlo agitandolo con cloruro di calcio, e se è stato adoperato in preparazioni precedenti basta lavarlo 2 volte con $^1/_8$ di vol. di acido solforico dilutio 4 : 1 e 2 volte con acqua, agitarlo successivamente con $CaCl_2$ e filtrarlo.

consuma [1]. Poscia, regolata la fiamma, si lascia ricadere per cinque ore, tenendo l'apparecchio chiuso con una valvoletta ad acido solforico. Quando il contenuto del pallone si è raffreddato, si decanta in un grande imbuto a rubinetto, la poltiglia che rimane nel pallone si lava per due o tre volte con toluene o, per non perdere prodotti, si spreme accuratamente, e la soluzione toluica si agita per due volte con un terzo circa del suo volume di acqua e queste due acque di lavaggio, che si sono raccolte separatamente e la soluzione toluica, che è gialla, si distillano a vapor d'acqua.

Da quest' ultima passa prima il toluene, poscia canfora e borneolo e affinchè questi solidificandosi non ostruiscano la canna del refrigerante conviene allora interrompere la corrente dell' acqua. Quando nulla più distilla, resta nel pallone una massa gialla, che col raffreddamento diventa cristallina. Si decanta l'acqua, (che acidificata talvolta fornisce un po' del miscuglio di acidi della seconda acqua di lavaggio) si lava il residuo, si cristallizza una volta da alcool e acqua 2 : 1 (e ciò serve anche per potere estrarre il prodotto dal pallone) e poscia da un miscuglio di ligroina e benzina 4 : 1. Cristallizza prima il dicanfanessan-1,4-dione in bellissimi aghi prismatici o prismi triangolari appiattiti giallo cidrini e basta ricristallizzarlo un'altra volta o due dal medesimo solvente per ottenerlo puro p. f. 192–193°. Le acque madri quando non danno più deposito di dicanfanessandione si portano a secco e il residuo si cristallizza da acido acetico: si formano così subito degli aghi bianchi che ricristallizzati una o due volte da ligroina sono dicanfora pura p. f. 165–166°. Dall'acido acetico con acqua precipita ancora un miscuglio di dicanfanessandione e di dicanfora che conviene trasformare tutto in dicanfora per riduzione con zinco e acido acetico.

Le due acque di lavaggio, dopo averle sottoposte separatamente per circa mezz'ora all'azione della corrente per eliminare le tracce

(1) Se dopo avere versato il sodio nella soluzione toluica della bromoeanfora si lascia il pallone alla temperatura dell'ambiente (circa 30°), dopo quasi un'ora il toluene diventa oscuro e si riscalda, ma non arriva a bollire, e una parte del sodio e della bromocanfora si consumano. Si formano anche in questo caso degli acidi trattando con acqua; ma non ho studiato i prodotti della reazione che difficilmente si separano dalla bromoeanfora, anch'essa poco volatile a vapor d'acqua.

di canfora, borneol e toluene che possano contenere [1], si diluiscono con molta acqua e si acidificano. Si formano precipitati fioccosi, voluminosi, che si purificano cristallizzandoli frazionatamente da un miscuglio di alcool e acqua 2 : 1 $^1/_2$ in presenza di carbone animale.

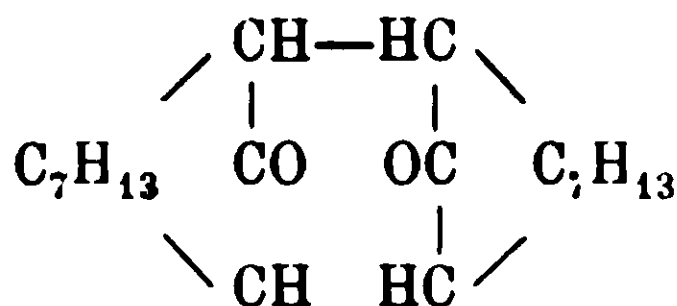
Le prime porzioni di tutti e due i miscugli sono in parte cristalline, in parte oleose, le altre ben cristallizzate. Le prime conviene trascurarle, queste ultime si ridisciolgono a freddo in soda diluita. E qui si notano delle differenze nel comportamento dei prodotti delle due acque di lavaggio.

Quelli della 1ª si sciolgono bene, e lasciano sul filtro una certa quantità di residuo insolubile a freddo nella soda, che è l'anidride dell'acido α-dicanfandioico, cristallizzata in squamette splendenti p. f. 143°. Basta ricristallizzarla una o due volte da alcool e acqua a parti uguali per ottenerla pura. Dalla soluzione nella soda, acidificando, riprecipita l'acido β-transdicanfandioico, che si purifica ricristallizzandolo dal solito miscuglio di alcool e acqua 2 : 1 $^1/_2$ e fonde a 265-266°.

I prodotti della 2ª acqua di lavaggio sono invece pochissimo solubili nell'acqua in presenza di alcali, conviene quindi lavare a lungo il residuo sul filtro, finchè acidificando il filtrato nulla precipiti. Anche in questo caso il residuo sul filtro è costituito dalle squamette bianche splendenti dell'anidride dell'acido α-dicanfandioico, e in soluzione è passato l'acido canfanoncanfanoico, che, riprecipitato con gli acidi e ricristallizzato dal solito miscuglio di alcool e acqua, fonde a 223-224°.

I.

ββ-Dicanfora o ββ-dicanfan-1,4-dione

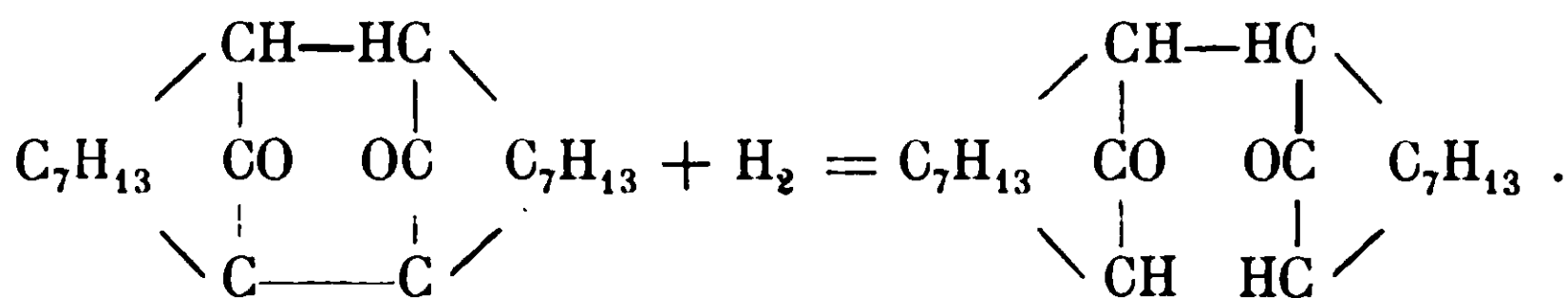
```
       / CH—HC \
      /   |   |  \
C7H13    CO  OC    C7H13
      \        |  /
       \ CH  HC /
```

Nel processo generale di preparazione ho esposto il metodo che

[1] Se invece di distillarle in corrente di vapore in soluzione alcalina si distillano, in soluzione acida, non passano che tracce di acidi volatili.

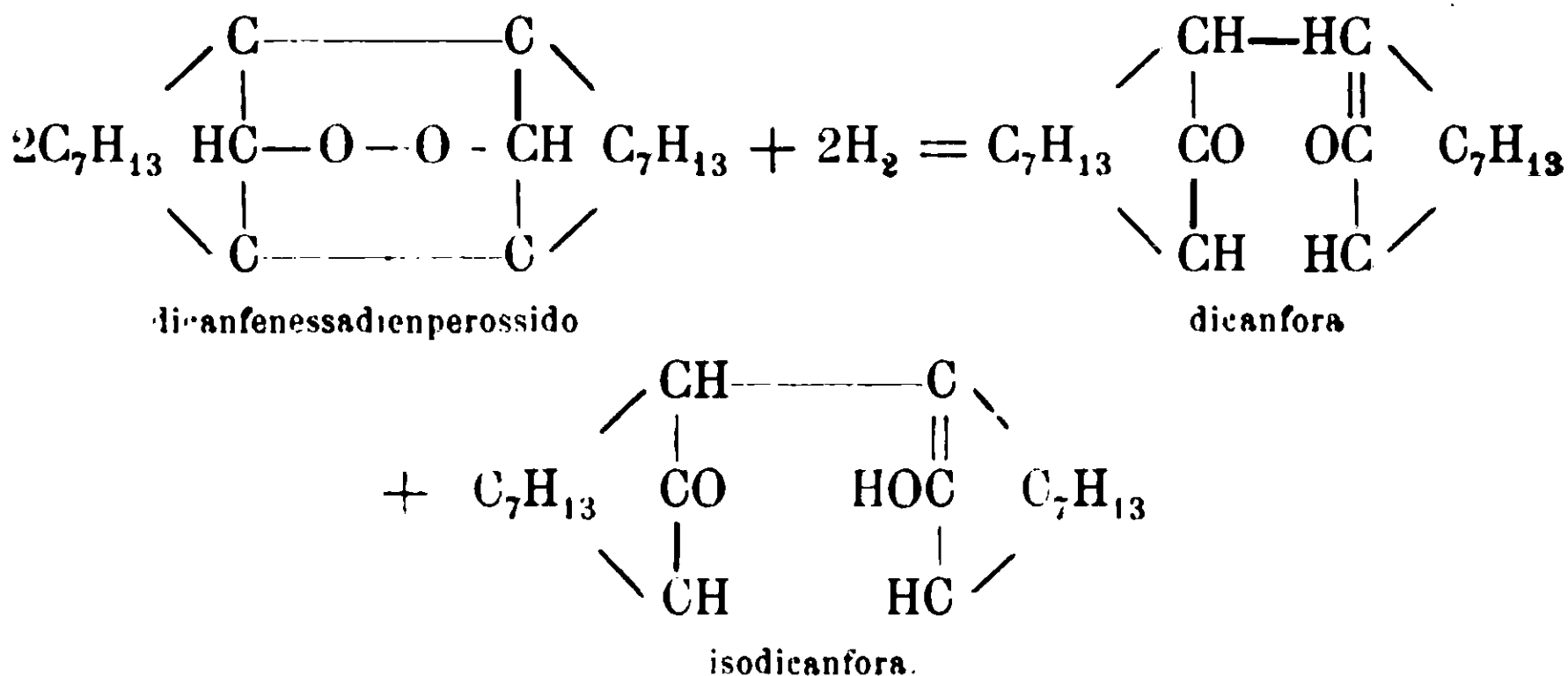
ho seguito per separare questa sostanza da tutte le altre che si formano simultaneamente nell'azione del sodio sulla bromocanfora.

Descriverò ora altri metodi di preparazione.

1° *Dal dicanfanessan-1,4-dione, per riduzione con zinco e acido acetico.* — Si mettono a ricadere gr. 5 di dicanfanessan-1,4-dione puro, disciolto in circa cc. 30 di alcool assoluto, con gr. 10 di polvere di zinco e all'ebollizione si aggiungono poco a poco gr. 2,1 di acido acetico glaciale diluito con 10 cc. di alcool assoluto. Tutto l'idrogeno che si sviluppa viene fissato. Compita la reazione si filtra, si lava il residuo sul filtro con alcool assoluto bollente e, scacciato questo in parte per distillazione, in parte per evaporazione in una capsula a bagno maria, la sostanza che rimane, bianca leggermente tinta in rossastro, si lava con acqua acidulata con acido cloridrico e poscia con acqua, si dissecca e si cristallizza una o due volte da ligroina o da alcool. Si ottiene così a punto di fusione costante e con rendimento teorico

$$C_7H_{13}\begin{array}{c}\diagup CH-HC \diagdown \\ \quad | \qquad\quad | \\ CO \quad OC \\ \quad | \qquad\quad | \\ \diagdown C \text{———} C \diagup\end{array}C_7H_{13} + H_2 = C_7H_{13}\begin{array}{c}\diagup CH-HC \diagdown \\ \quad | \qquad\quad | \\ CO \quad OC \\ \quad | \qquad\quad | \\ \diagdown CH \quad HC \diagup\end{array}C_7H_{13}\,.$$

2° *Dal dicanfenessadienperossido.* — Operando con le quantità e le condizioni e poste sopra e cristallizzando frazionatamente da alcool diluito con acqua (circa 1 : 1). Le prime porzioni fondono irregolarmente e a temperatura molto bassa anche dopo ripetute cristallizzazioni (isodicanfora); le ultime fondono a circa 165° e basta ricristallizzarle da ligroina una volta per averle a p. f. 165-166°. Rendimento circa 50 %

$$2C_7H_{13}\underset{\text{dicanfenessadienperossido}}{\begin{array}{c}\diagup C \text{—————} C \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\qquad | \\ HC-O-O-CH \\ \quad | \qquad\qquad\qquad | \\ \diagdown C \text{—————} C \diagup\end{array}}C_7H_{13} + 2H_2 = C_7H_{13}\underset{\text{dicanfora}}{\begin{array}{c}\diagup CH-HC \diagdown \\ \quad | \qquad\quad \| \\ CO \quad OC \\ \quad | \qquad\quad | \\ \diagdown CH \quad HC \diagup\end{array}}C_7H_{13}$$

$$+\; C_7H_{13}\underset{\text{isodicanfora.}}{\begin{array}{c}\diagup CH \text{————} C \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ CO \qquad HOC \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \diagdown CH \qquad HC \diagup\end{array}}C_7H_{13}$$

3° *Dal miscuglio di dicanfora e dicanfanessan-1,4-dione.* — Quando si voglia disporre di notevoli quantità di dicanfora conviene prepararla dal miscuglio di dicanfora e dicanfanessandione che si ottiene nell'azione dal sodio sulla bromocanfora. Io ho trovato conveniente cristallizzare il residuo della distillazione a vapor d'acqua dei prodotti della reazione una sola volta dal miscuglio di alcool e acqua 2:1 e ridurre tosto con zinco e acido acetico nelle condizioni esposte precedentemente, impiegando 10 e anche 20 gr. di sostanza per volta.

Alle analisi che ho pubblicato nel primo lavoro aggiungo ancora quest'altra:

Gr. 0,3146 di sostanza fornirono gr. 0,9133 di CO_2 e gr. 0,2854 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{15}O$
C	79,18	79,47
H	10,08	9,93

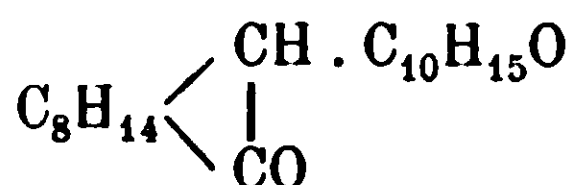
Nella memoria precedente ne determinai il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione nell'acido acetico. Le nuove determinazioni, che pubblico, in soluzione nella benzina mi hanno fornito risultati concordanti:

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
1,1160	0°,196	296
3,8602	0°,680	284

per $(C_{10}H_{15}O)_2$ si calcola p. m. 302.

È degno di nota il fatto, che rilevai fin dalla prima memoria, che anche in soluzione nella benzina col crescere della concentrazione diminuiscono i valori che si ottengono per il peso molecolare.

La dicanfora è una sostanza bianca cristallizzata in prismi. Nella prima memoria la chiamai dicanforile, le si può anche dare il nome di canforilcanfora, perchè, analogamente a quello di acetonilacetone, ce la mostra un semplice derivato monosostituito della canfora:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\,.\,C_{10}H_{15}O\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Il suo punto di fusione è 165-166^0 (un po' più elevato quindi di quello che diedi nella prima memoria). Distilla al di sopra di 350^0, mentre il termometro sale rapidamente, come olio giallastro, che col riposo si rappiglia in una massa dura. Questa è un miscuglio di dicanfora rimasta inalterata, che si può riottenere cristallizzando da ligroina, e di altre sostanze molto solubili in questo solvente, che ancora non ho separato.

È insipida ed inodora, è pochissimo volatile a vapor d'acqua e i pezzettini di essa non hanno più la proprietà di ruotare in questo liquido. È solubile in tutti i solventi organici.

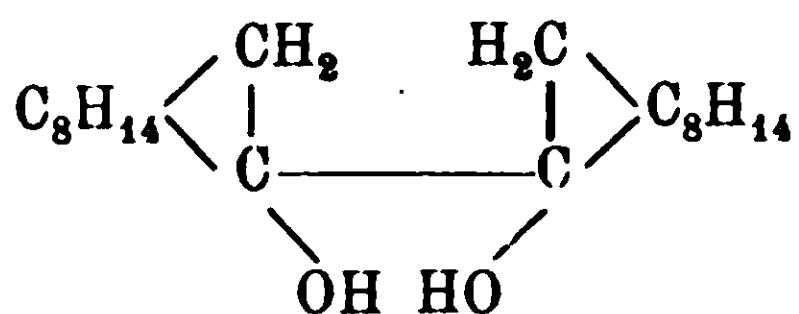
Mentre la canfora è destrogira la dicanfora invece è sinistrogira e il suo potere rotatorio è diverso nella benzina e nell'alcool. Con una concentrazione del 5 $^0/_0$ alla temperatura di 27^0 in soluzione nella benzina

$$[\alpha]_D = -\ 28^0{,}4';$$

in alcool assoluto con una concentrazione di 2,5 $^0/_0$ (poichè non è solubile sino al 5 $^0/_0$) alla temperatura di 22^0

$$[\alpha]_D = -\ 4^0{,}69'.$$

Anche l'$\alpha\alpha$-dicanfandiol o canfopinacone di Beckmann [1]:

```
          CH2        H2C
       /  |            |  \
C8H14<    |            |   >C8H14
       \  C ---------- C  /
           \          /
            OH      HO
```

è sinistrogiro:

in benzina in soluzione al	23 $^0/_0$	$[\alpha]_D =$	$-27^0{,}2'$
	11,62 $^0/_0$	„	$-26^0{,}8'$

La dicanfora riscaldata in tubo chiuso con acido cloridrico fumante a circa 180^0 per alcune ore si altera dando un miscuglio di prodotti.

Dei due atomi di ossigeno chetonici che contiene uno soltanto reagisce con l'idrossilamina e la fenilidrazina; i derivati che si

(1) Ann. d. Ch. **292**, 2.

ottengono, contrariamente a quello che avviene per la canfora, si idrolizzano con una grandissima facilità e riesce quindi molto difficile prepararli esenti di dicanfora. Descriverò il

Dicanfan-on-idrazone.

Gr. 10 di dicanfora furono fatti ricadere in soluzione acetica per 5 ore con gr. 10 di fenilidrazina.

Il precipitato bianco che si formò diluendo con acqua il prodotto della reazione fu ridisciolto in acido acetico e fatto ricadere ancora per 5 ore con gr. 10 di fenilidrazina, allo scopo di trasformare tutta la dicanfora nel monoidrazone.

Dopo avere riprecipitato con acqua, cristallizzai il prodotto ottenuto ripetutamente da ligroina. In questo solvente si scioglie molto difficilmente e la soluzione ottenuta abbandonata a sè non cristallizza, se non si evapora o meglio distilla gran rtepa della ligroina: si ottiene così da principio in mammelloni e dopo ripetute cristallizzazioni in scagliette bianche splendenti che tuttavia fondono tra 2-3 gradi.

Nelle analisi difatti ottenni valori sempre inferiori al calcolato, e per prodotto proveniente da diverse preparazioni non concordanti: ciò mostra che la sostanza conteneva sempre della dicanfora. Ne riporto una:

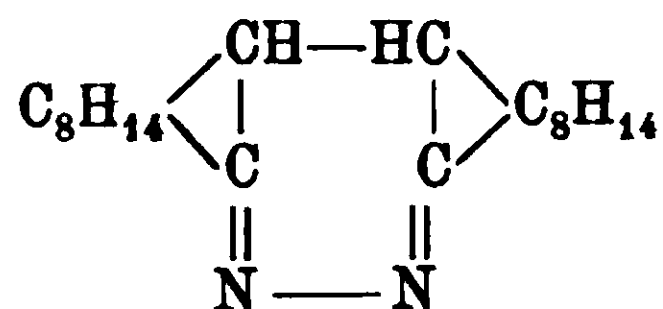
Gr. 0,3640 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto alla temperatura di 7°,7 e alla pressione di mm. 767.

	trovato %	calcolato per $C_{26}H_{36}N_2O$
N	6,06	7,14

Fonde a 142-145°. Come ho detto s'idrolizza con la più grande facilità: basta agitarlo a temperatura ordinaria con acqua contenente qualche goccia di acido solforico, perchè il liquido filtrato riduca il reattivo di Fehling.

Dalle acque madri delle diverse cristallizzazioni riuscii a separare la dicanfora e la fenilidrazina.

Dicanfanbiidropiridazina o dicanfanazina

```
       ,CH—HC,
C8H14<  |    |  >C8H14
       `C    C'
        ||   ||
        N————N
```

Gr. 20 di dicanfora pura disciolti in acido acetico e gr. 16 di cloridrato d'idrazina disciolti in poca acqua furon mescolati e fatti bollire a ricadere per cinque ore. Dopo raffreddamento la massa versata in molta acqua diede un leggero intorbidamento e col riposo di una notte uno scarsissimo precipitato di un prodotto secondario della reazione, che dalla ligroina cristallizza in squamette bianche splendenti p. f. 146–147°.

Dalle acque filtrate alcalinizzate con soda precipitò un' abbondante base bianca di aspetto granuloso, che purificai sciogliendola di nuovo in acido acetico diluito e riprecipitandola con NaOH, poscia in alcool caldo e riprecipitandola con acqua per due volte, e finalmente cristallizzandola una volta da ligroina.

All'analisi :

Gr. 0,2784 di sostanza fornirono gr. 0,8209 di CO_2 e gr. 0,2632 di H_2O;

Gr. 0,4760 di sostanza fornirono cc. 40,76 di azoto alla temperatura di 19° e a 758 mm. di pressione;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{15}N$
C	80,42	80,54
H	10,50	10,06
N	9,80	9,40

Ne determinai il peso molecolare in soluzione benzolica col metodo crioscopico :

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
2,4553	0°,448	274
3,3798	0°,583	288

per $(C_{10}H_{15}N)_2$ si calcola il peso molecolare 298.

Scagliette bianche splendenti p. f. 155–156°, molto solubile in

tutti i solventi organici. È destrogira, in soluzione benzolica con una concentrazione del 5 % alla temperatura di 22°

$$[\alpha]_D = + 118^0,8'.$$

È di sapore amaro e fisiologicamente molto attiva.

È una base non molto stabile e anche durante la cristallizzazione una piccola parte si idrolizza. La soluzione in acqua acidulata con acido solforico basta riscaldarla per circa due minuti primi ail' ebollizione perchè riduca abbondantemente il reattivo di Febling. Se si fa bollire per delle ore resta sempre una notevole quantità di base inalterata.

Cloridrato $(C_{10}H_{15}N)_2HCl$.

Si prepara facendo arrivare una corrente di acido cloridrico secco sulla soluzione della base in etere assoluto: il precipitato bianco cristallino che subito si forma si purifica lavandolo sul filtro con etere assoluto, sciogliendolo in alcool assoluto e riprecipitandolo con etere assoluto.

Gr. 0,2710 di sostanza fornirono gr. 0,1112 di AgCl;

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{15}N)_2HCl$
Cl	10,14	10,61

Aghi bianchi che riscaldati sino a 265° non fondono nè si alterano.

È un sale poco stabile, difatti, dopo averlo tenuto per due giorni nel vuoto, trattandolo con acqua resta una piccola parte di base libera non disciolta. La soluzione acquosa limpida bollita dà un precipitato bianco cristallino di base libera:

con $PtCl_4$ non precipita;
con $AuCl_3$ dà subito precipitato giallo canario abbondante;
con $HgCl_2$ dà precipitato bianco cristallino.

Picrato $(C_{10}H_{15}N)_2HOC_6H_2(NO_2)_3$.

Si prepara mischiando le soluzioni in etere assoluto della base e di acido picrico: il precipitato cristallino giallo e abbondante,

che subito si forma, si purifica lavandolo a lungo sul filtro con etere assoluto.

Gr. 0,3345 di sostanza fornirono cc. 36,43 di azoto alla temperatura di 17° e alla pressione di mm. 758.

	trovato %	calcolato por $(C_{10}H_{15}N)_2HOC_6H_2(NO_2)_3$
N	12,60	13,03

Si rammollisce a 180° e fonde a 185-186°. È poco solubile in acqua, molto nell'alcool e da questo cristallizza in scagliette gialle che fondono come ho detto sopra. È quasi insolubile in ligroina ed etere.

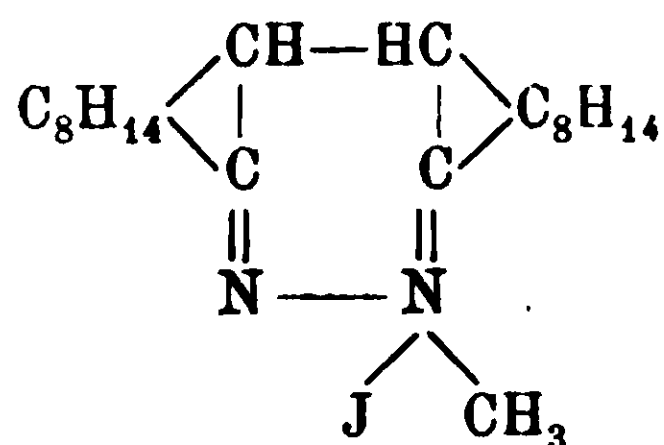
Dalla benzina cristallizza in aghi.

Cloroaurato $(C_{10}H_{15}N)_2HCl \cdot AuCl_3$.

Si prepara aggiungendo alla soluzione acquosa del cloridrato di dicanfanbiidropiridazina quella di cloruro di oro. Il precipitato giallo canario che subito si forma si purifica lavandolo un poco sul filtro con acqua contenente qualche goccia di cloruro di oro e di acido cloridrico e cristallizzandolo da alcool. Brucia, come tutti i cloroaurati che descriverò nel corso di questa memoria, con una grandissima difficoltà.

Aghi giallo canario, si rammollisce a 195° e si decompone a 200-205°. Bollito con acqua si decompone senza sciogliersi,

Jodometilato di dicanfanbiidropiridazina

```
        ,CH—HC,
C8H14<  |    |  >C8H14
        `C   C'
         ||  ||
         N———N
            / \
           J   CH3
```

Si prepara facilmente riscaldando a ricadere la base mescolata con un leggero eccesso di joduro di metile. Da principio la base si scioglie, dopo qualche istante incomincia a formarsi un deposito

bianco che va aumentando e in meno di mezz'ora la trasformazione è completa.

Si evapora l'eccesso di joduro di metile e il residuo solido si cristallizza dall'acqua riscaldando soltanto a bagno maria.

Gr. 0,1586 di sostanza fornirono gr. 0,0848 di AgJ;

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{15}N)_2JCH_3$
J	28,89	28,86

Aghi prismatici bianchi p. f. 207-208°. È solubilissimo in acqua a freddo discretamente, molto a caldo; è solubile in alcool, quasi insolubile in benzina e ligroina.

La soluzione acquosa alcalinizzata con soda dà un abbondante precipitato bianco, che descriverò in altra occasione.

Isodicanfora.

Nell'introduzione attribuii questo nome per comodità di linguaggio a quel prodotto che si ottiene assieme alla dicanfora riducendo il dicanfenessadienperossido. Non sono riuscito ancora ad ottenerlo puro, come mostra il suo punto di fusione 90-95° e perciò l'ho pochissimo studiato. Dirò soltanto che avendo ottenuto per l'azione dell'idrazina su di esso una base nella quale un solo atomo di ossigeno è stato sostituito, non è sostenibile l'ipotesi, che ho emessa nella prima memoria, che possa trattarsi di un miscuglio di dicanfora e di borneol; credo invece che sia un miscuglio di dicanfora (e di questa nelle successive cristallizzazioni frazionate riesco sempre a ricavarne una piccola parte) e uno o anche più isomeri di essa e nella quale probabilmente si possono trasformare.

Lasciando per ora la questione irresoluta descriverò la

Azione dell'idrazina.

Furono mescolati gr. 20 di isodicanfora p. f. 85-100° disciolta in acido acetico e gr. 16 di cloridrato d'idrazina disciolto in poca acqua e il miscuglio lattiginoso fu fatto bollire a ricadere per cinque ore. Il prodotto della reazione versato in molta acqua diede un precipitato poco abbondante che trascurai; fitrando e alcalinizzando

con soda ottenni un abbondante precipitato bianco che purificai sciogliendolo per due volte in alcool e riprecipitandolo con acqua e finalmente cristallizzandolo una volta da ligroina.

Gr. 0,3648 di sostanza fornirono gr. 1,0215 di CO_2 e gr. 0,3390 di H_2O;

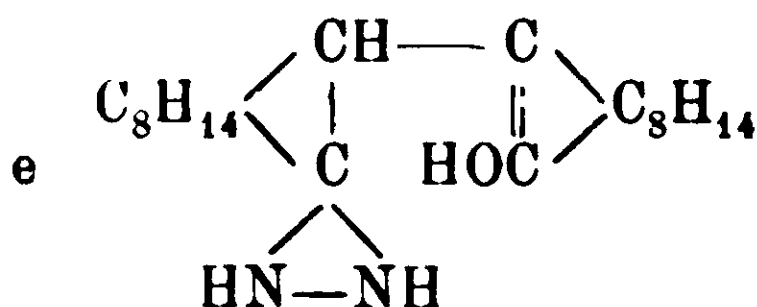
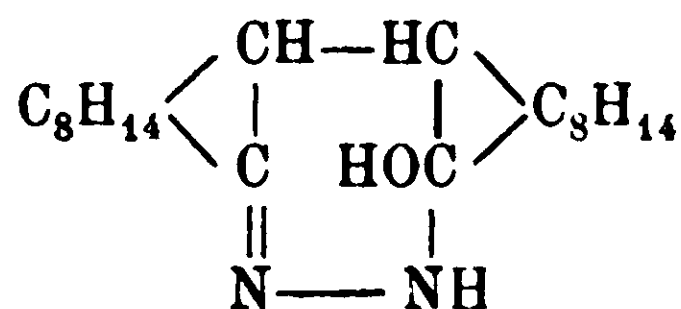
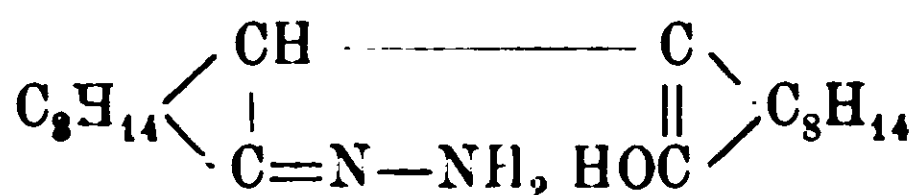
Gr. 0,3764 di sostanza fornirono cc. 31,2 di azoto alla pressione di mm. 758 e alla temperatura di 27°.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{15}O . C_{10}H_{17}N_2$
C	76,36	75,95
H	10,32	10,12
N	9,12	8,86

Soltanto un atomo di ossigeno è entrato quindi in reazione con l' idrazina.

Questa base cristallizza in squamette bianche splendenti che fondono a 165-166°. È solubilissima in tutti i solventi organici, un po' meno nella ligroina. Si scioglie negli acidi a freddo e riprecipita inalterata con gli alcali. Facendola bollire con acido cloridrico si decompone idrolizzandosi.

Delle tre formole che ad essa si possono assegnare:

```
      CH ———————— C
C8H14<  |          ||  >C8H14
      C=N—NH2  HOC

      CH—HC
C8H14<  |   |  >C8H14
      C  HOC
      ||   |
      N——NH

        CH—— C
  C8H14<  |    ||  >C8H14
e       C   HOC
       / \
     HN—NH
```

la prima pare che sia da escludersi, perchè non riduce che molto debolmente il nitrato di argento in soluzione alcoolica e il reattivo di Fehling, e non sono riuscito finora a prepararne il composto con l' aldeide benzoica.

Continuerò lo studio di questa importante sostanza.

Trasformazione della dicanfora in dicanfanessan-1,4-dione.

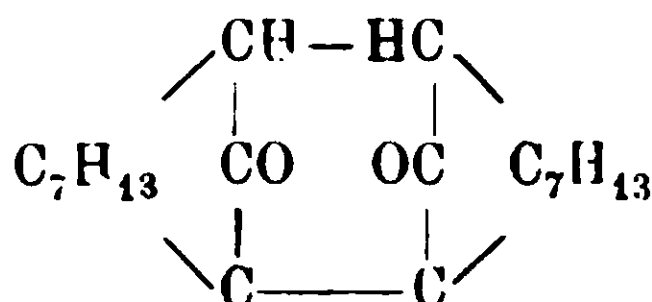
Questa ossidazione si compie facilmente facendo cadere la dicanfora nella potassa fusa e riscaldata a circa 200°. Siccome però anche il dicanfanessandione che si forma viene intaccato dalla potassa e dà un miscuglio di acidi, bisogna non prolungare molto il riscaldamento e rimescolare la massa durante la reazione. Il prodotto ottenuto, quando si sono osservate queste cure, non si scioglie completamente nell'acqua. Il residuo è di colore giallo, e cristallizzato dal miscuglio di ligroina e benzina 4 : 1 fornisce dicanfanessandione giallo p. f. 182-183°, e nelle acque madri si trova dicanfora, che cristallizzata da acido acetico e poi da ligroina fonde a 161-162°. Per identificare ulteriormente il dicanfanessandione ne preparai la dicanfanessanazina composto caratteristico che descriverò in seguito; essa fuse a 221-222°.

La soluzione acquosa acidificata con acido solforico diluito dà un abbondante precipitato bianco fioccoso, che è un miscuglio di diversi acidi, dei quali per ora non mi occuperò.

Vedremo nella memoria successiva come questo processo di ossidazione si compia per l'azione dell'ossigeno dell'aria molto più blandamente facendo agire il sodio sulla dicanfora in soluzione nel toluene.

II.

Dicanfamessan-1,4-dione

```
     CH — HC
   /  |    |  \
C7H13 CO   OC  C7H13
   \  |    |  /
     C ——— C
```

Ho esposto avanti il metodo adoperato per separare questa importante sostanza dalle altre che si formano simultaneamente nell'azione del sodio sulla bromocanfora. Descriverò in seguito come si possa preparare direttamente dalla dicanfora e con buon rendimento.

Si purifica cristallizzandolo 2-3 volte dal miscuglio di ligroina e benzina 4 : 1.

Gr. 0,3336 di sostanza fornirono gr. 0,9793 di CO_2 e gr. 0,2866 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{14}O$
C	80,06	80,00
H	9,54	9,33

Ne determinai il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione nella benzina.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
1,5743	0^0,244	322
3,5895	0^0,568	316

Per $(C_{10}H_{14}O)_2$ si calcola p. m. 300.

Cristallizza in bellissimi aghi prismatici o in tavolette triangolari giallo-cidrini splendenti, che fondono senza alterarsi a 192-193°.

Distilla a 332-335° senza decomporsi, ma trasformandosi completamente nell' isomero dicanfenessadienperossido, che cristallizza subito in aghi prismatici appiattiti e disposti a raggi nel collettore o anche nella canna se questa non si mantiene calda.

È fortemente destrogiro e anche per esso il potere rotatorio varia nei diversi solventi e la differenza va nello stesso senso che per la dicanfora. In soluzione nella benzina, con una concentrazione di 3,5 % a 27°

$$[\alpha]_D = + 331^0.$$

In soluzione nell'alcool assoluto con una concentrazione di 2,90 % a 24°

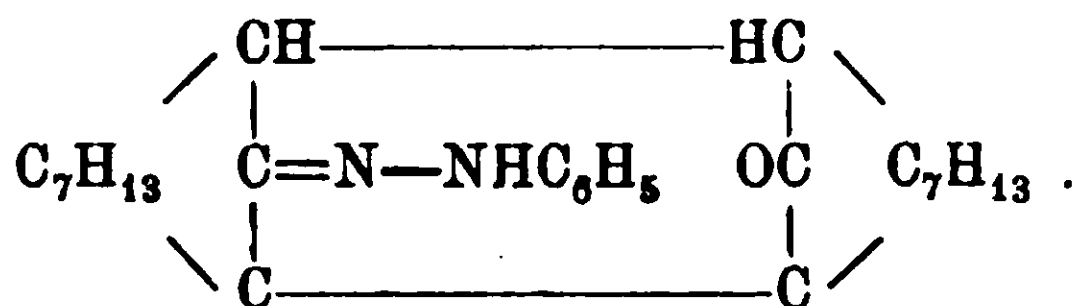
$$[\alpha]_D = + 381^0.$$

È molto solubile in tutti i solventi organici, un po' meno nella ligroina. È insolubile negli alcali.

Riscaldato con anidride acetica a 135-150° resta quasi inalterato, a 200-230° in gran parte si decompone e in parte si trasforma nell' isomero dicanfenessadienperossido. Lo stesso avviene col riscaldamento con acido cloridrico a quella temperatura.

Fornisce facilmente col metodo di Auwers un' ossima, di pro-

prietà nettamente basiche. La descriverò in altra occasione, per ora descrivo il

Dicanfanessan-1-on-4-idrazone

Si prepara facendo bollire a ricadere per cinque ore pesi eguali di fenilidrazina e di dicanfanessandione, in soluzione nell'acido acetico un po' diluito con acqua. Versando poscia molta acqua sul prodotto della reazione si forma intorbidamento, senza precipitato. Si filtra, si svapora a bagno maria quasi a secco, si ripiglia con poca acqua bollente la massa rimasta che col raffreddamento era diventata cristallina e si filtra: avviene talvolta che da questa soluzione cristallizzi l'acetilfenilidrazina in begli aghi bianchi, p. f. 130°. Separata questa, il liquido si alcalinizza con soda: si ottiene così un precipitato rosso, da principio un po' oleoso, poscia spugnoso, che raccolto e spremuto tra carta, basta cristallizzarlo due o tre volte da alcool in presenza di carbone animale per averlo a punto di fusione costante.

I. gr. 0,2970 di sostanza fornirono gr. 0,8637 di CO_2 e gr. 0,2413 di H_2O.

II. gr. 0,4120 di sostanza fornirono cc. 25,7 di azoto alla pressione di 758 mm. e alla temperatura di 25°,5.

	trovato %	calcolato per $C_{26}H_{34}N_2O$
C	79,31	80,00
H	9,02	8,72
N	6,92	7,18

Dall'alcool cristallizza in scagliette rosse splendenti, che fondono a 117-118°. È solubile in alcool, etere, ligroina e benzina. A freddo è insolubile nell'acido solforico diluito, all'ebollizione vi si discioglie in parte e la soluzione riduce il reattivo di Fehling; ma non si riesce a riottenere il dicanfanessandione perchè in gran

parte si trasforma in

Isodicanfan-1-on-4-idrazone.

Cristallizzando ripetutamente dall' alcool il composto precedente si osserva che assieme alle scagliette rosse descritte, che conservano il loro punto di fusione, si formano dei piccoli prismi gialli, splendenti che fondono a 177–178°. Questa trasformazione avviene completamente facendo bollire a lungo il monoidrazone con acqua, dov'è insolubile. Io ne feci bollire gr. 3 con acqua per circa 20 ore.

Tutto il prodotto dall'alcool cristallizzò in prismetti gialli, p. f. 177–178°.

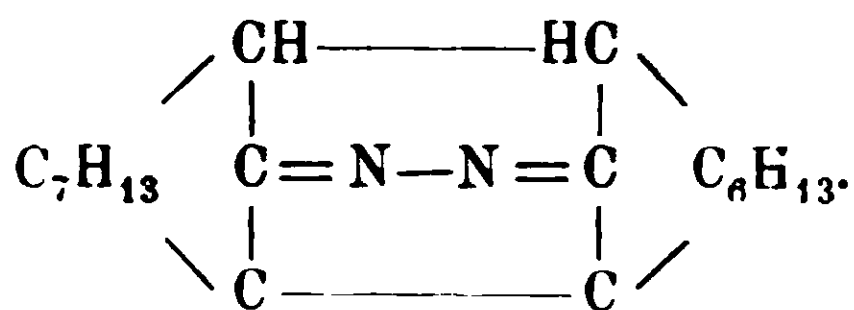
All'analisi :

Gr. 0,4451 di sostanza fornirono cc. 30,5 di azoto alla pressione di mm. 758 c alla temperatura di 25°.

	trovato %	calcolato per $C_{20}H_{34}N_2O$
N	7,39	7,18

È solubile nell'alcool un po' meno dell' altro. Anch' esso bollito con acido solforico diluito riduce il reattivo di Fehling ma anche dopo otto ore di ebollizione resta in massima parte inalterato e quindi anche in questo caso non si riottiene il dicanfanessandione o un suo isomero. Ritornerò in altra occasione su questo caso di isomeria.

Dicanfanessanazina

```
       / CH———————HC \
      /  |         |  \
C7H13    C = N—N = C    C8H13.
      \  |         |  /
       \ C ——————— C /
```

Fra i derivati del dicanfanessan-1,4-dione è quello che si ottiene con la più grande facilità e con rendimento teorico; me ne sono avvalso quindi, in tutto questo studio sul gruppo della dicanfora, per identificare il dicanfanessan-1,4-dione.

Si prepara mescolando le soluzioni fatte a caldo di gr. 40 di dicanfanessandione in acido acetico e gr. 32 di cloridrato di idrazina

in poca acqua e facendo ricadere a fiamma diretta per 5 ore; all'ebollizione il precipitato che si forma nel mescolare le due soluzioni si ridiecioglie. Trascorso quel tempo, versando in molta acqua il prodotto della reazione si ha appena un leggiero intorbidamento, si filtra; alcalinizzando con soluzione di soda si forma un abbondante precipitato bianco cristallino, e basta cristallizzarlo per due o tre volte da un miscuglio di alcool e acqua a parti uguale per ottenerlo perfettamente puro.

All'analisi :

Gr. 0,3036 di sostanza diedero gr. 0,9033 di CO_2 e gr. 0,2705 di H_2O;

Gr. 0,4673 di sostanza diedero cc. 39,5 di azoto misurati a mm. 754,5 e 23°.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{14}N$
C	81,14	81,08
H	9,89	9,46
N	9,46	9,46

Anche per questa sostanza col metodo crioscopico in soluzione nella benzina si ottiene un peso molecolare corrispondente a $(C_{10}H_{14}N)_2$

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
1,7413	0°,320	279
2,3200	0°,417	278
3,3089	0°,576	287

Per $(C_{10}H_{14}N)_2$ si calcola il peso molecolare 296.

La dicanfanessandione dal miscuglio di alcool e acqua a parti uguali cristallizza subito in bellissime squame bianche, splendenti, simili a quelle della naftalina. Fonde senza alterarsi a 201-202°. È molto solubile in alcool, etere, benzina e cloroformio, poco nella ligroina ed è insolubile nell'acqua e negli alcali. Si scioglie anche a freddo negli acidi e riprecipita inalterata con gli alcali.

È destrogira. Con una concentrazione del 5 per cento, in soluzione nella benzina, alla temperature di 27°

$$[\alpha]_D = + 52°,6.$$

È di sapore amaro e fisiologicamente molto attiva.

È più stabile della dicanfanbiidropiridazina. Bollita per pochi minuti con acido cloridrico riduce il reattivo di Fehling, però bollita per circa 12 ore con un grande eccesso di acido cloridrico fumante, rimase quasi tutta inalterata. Questa grande resistenza all'idrolisi dimostra la sua struttura ciclica.

Cloridrato $(C_{10}H_{14}N)_2HCl$.

Si prepara facendo arrivare la corrente di acido cloridrico secco sulla soluzione della base in etere assoluto, raffreddata esternamente con acqua ghiacciata. Il precipitato bianco che subito si forma si purifica lavandolo su filtro con etere assoluto e sciogliendolo in alcool assoluto e riprecipitandolo con etere assoluto. Si ottiene così in cristallini aghiformi che incominciano a rammollire a 220^0 e fondono a 230–235^0. Si può purificare anche più rapidamente sciogliendolo in cloroformio e riprecipitandolo con ligroina.
Gr. 0,4579 di sostanza fornirono gr. 0,1964 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2HCl$
Cl	10,61	10,67

Se la corrente di acido cloridrico si fa agire più del tempo necessario per saturare tutta la base, il precipitato bianco, che da principio si è formato, a poco a poco si ridiscioglie, e quando la soluzione eterea è quasi satura di acido cloridrico la soluzione è completa. Scacciato l'etere per distillazione, il residuo da principio oleoso, col riposo si rappiglia in una massa cristallina, la quale, purificata sciogliendola in alcool assoluto e riprecipitandola con etere assoluto, dà piccoli aghi bianchi, che si rammoliscono a 220^0 e fondono a 230–235^0.
Gr. 0,2343 di questo sale fornirono gr. 0,1019 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2HCl$
Cl	10,75	10,67

Si forma quindi sempre il medesimo sale, o per lo meno è il solo più stabile. Il cloridrato di dicanfanessanazina si decompone facilmente: basta tenerlo esposto all'aria per qualche tempo, o in

un disseccatore nel vuoto su potassa perchè non si disciolga più completamente nell'acqua. La porzione insolubile è base inalterata. Anche bollendo la soluzione acquosa precipita della base cristallizzata.

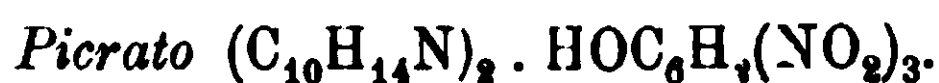
La soluzione acquosa dà :

1° con $HgCl_2$ abbondante precipitato bianco, che dall' acido cloridrico diluito con egual volume di acqua cristallizza in aghetti bianchi, aggruppati a rosoni, p. f. 200-201°;

2° con $AuCl_3$ abbondante precipitato giallo che descriverò in seguito;

3° con $PtCl_4$ non precipita;

4° agitata con soluzione di solfocianato ammonico dà precipitato bianco, che da alcool e acqua cristallizza in aghetti p. f. 225-228°, e bollita a lungo si dissocia dando base libera.

Picrato $(C_{10}H_{14}N)_2 . HOC_6H_2(NO_2)_3$.

Lo preparai mischiando le soluzioni benzoliche della base e di acido picrico. Col riposo si formano bei cristallini prismatici gialli trasparenti; basta lavarli con benzina per poterli analizzare.

Gr. 0,3086 di sale fornirono cc. 37,8 di azoto alla pressione di mm. 760,5 e alla temperatura di 24°;

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2 . HOC_6H_2 . (NO_2)_3$
N	13,74	13,33

Incomincia ad alterarsi a 228° e fonde decomponendosi a 237°. È pochissimo solubile in acqua, poco in alcool, pochissimo o quasi insolubile in benzina, ligroina, etere e solfuro di carbonio.

Cloroaurato $(C_{10}H_{14}N)_2 . HCl . AuCl_3$.

Si prepara aggiungendo alla soluzione limpida del cloridrato della base quella di cloruro di oro: il precipitato giallo voluminoso che si forma istantaneamente si purifica lavandolo con acqua acidulata con acido cloridrico e contenente qualche goccia di cloruro di oro e cristallizzandolo dall'alcool ordinario.

Disseccato per 5-6 ore tra 60-70^0 all'analisi gr. 0,4486 di sale lasciarono gr. 0,1378 di oro;

	trovato °/$_0$	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2 . HCl . AuCl_3$
Au	30,72	30,93

Cristallizzato dall'alcool si presenta in bellissime tavolette prismatiche gialle. Incomincia a rammollirsi a 180^0 e fonde decomponendosi a 195-199^0. Bollito con acqua si decompone. È quasi insolubile in ligroina e benzina.

Cloroplatinato $(C_{10}H_{14}N)_2 . HCl . PtCl_4$.

Preparai questo sale sciogliendo gr. 2 di base in acido cloridrico fumante ed aggiungendovi la soluzione concentrata di cloruro di platino. Siccome non si formò alcun precipitato, evaporai a bagno maria sino a piccolissimo volume. Col raffreddamento ottenni un deposito cristallino che purificai lavandolo con acido cloridrico e ricristallizzandolo dall'acido cloridrico fumante, evaporando sempre a bagno maria sino a piccolo volume.

Disseccato per 4-5 ore a 100-105^0 all'analisi gr. 0,2780 di sale lasciarono gr. 0,0532 di platino;

	trovato °/$_0$	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2 . HCl . PtCl_4$
Pt	19,13	19,38

È in cristalli prismatici rossi e duri, la polvere è gialla. Riscaldato si decompone gradatamente, diventando oscuro e a 260^0 non è ancor fuso. Io ho tentato di prepararne un sale paragonabile a quello di Anderson, $(C_{10}H_{14}N)_2PtCl_4$, ma facendo bollire la soluzione acquosa il sale si decompone dando della base libera. Neanche per via secca si riesce a preparare tale composto o un bicloroplato $(C_{10}H_{14}N)_2PtCl_4$ paragonabile a quelli descritti da Balbiano per i pirrazoli e da Andreocci per i triazoli.

Riscaldando difatti a 150^0 questo cloroplatinato si hanno perdite continue di peso, senza alcuna fermata, mentre la massa imbrunisce.

Jodometilato $(C_{10}H_{14}N)_2JCH_3$.

Si prepara con la più grande facilità aggiungendo alla soluzione della base in poca benzina dell'joduro di metile. Il liquido da principio si colora in giallo: lasciando in riposo dopo pochi minuti incomincia a formarsi un intorbidamento e dopo circa un'ora il tutto si trova rappigliato in una massa di aghi lunghi e sottili, che si raccolgono e si lavano con benzina. Se si vuole, si può cristallizzare dall'acqua bollente. Dalla soluzione benzolica col riposo si deposita nuova quantità di aghi.

Gr. 0,5117 di sostanza fornirono gr. 0,2743 di AgJ.

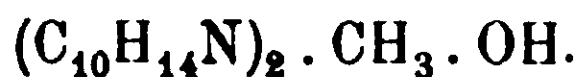
	trovato °/₀	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2 . JCH_3$
J	28,92	29,06

L'jodometilato è molto solubile nell'acqua dalla quale cristallizza in bellissimi aghi bianchi, sottili e lucenti, lunghi quasi due centimetri e che si raggruppano fra di loro a raggi. Fonde a 201-202°, ma incomincia a rammollirsi a 195°. È molto solubile nell'alcool assoluto, pochissimo nella benzina e nella ligroina. Esposto alla luce ingiallisce leggermente.

Riscaldato tra 250-300° in tubo da saggio nell'apparecchio per punti di fusione fornisce una massa peciosa che è insolubile quasi nell'acqua, ma l'acido cloridrico vi asporta una base che riprecipitata con soda e cristallizzata da alcool e acqua a parti uguale fonde a 201-202° e dà l'jodometilato dello stesso punto di fusione È quindi dicanfanessanazina libera.

La soluzione acquosa dell'jodometilato, contrariamente a quella del jodometilato di dicanfanbiidropiridazina, non dà precipitato se si alcalinizza debolmente. Precipita invece se vi si aggiunge molta soluzione concentrata di soda, ma il precipitato si ridiscioglie negli alcali diluiti.

Dicanfanessanazinmetilammonio

$(C_{10}H_{14}N)_2 . CH_3 . OH$.

Si prepara versando a poco a poco ossido di argento umido preparato da recente e ben lavato con acqua sulla soluzione acquosa

dell'jodometilato riscaldata a circa 60° a bagno maria. L'joduro di argento, che si forma giallo da principio, agitando diventa subito bianco finchè vi è ancora joduro dell'ammonio non decomposto. A poco a poco poi la colorazione gialla incomincia a diventare permanente. Si sospende la decomposizione quando dell'ossido d'argento rimane inalterato, ciò che si riconosce facilmente dal suo colore, se la reazione si è compita a riparo della luce.

Dopo avere eliminato, filtrando, il precipitato argentico, la soluzione limpida si lascia evaporare nel vuoto a temperatura ordinaria. Si ottiene così una massa cristallina bianca di piccoli aghi, molto dura, che all'aria diventa subito deliquescente e non si riesce quindi ad analizzarla. Nella benzina si scioglie all' ebollizione decomponendosi, è insolubile in ligroina, solubilissima nell' alcool e nell'acqua e questa soluzione si comporta come quella degli ammonii descritti da Hofmann [1]: ha reazione fortemente alcalina; dai sali ammoniacali fa sviluppare ammoniaca anche a freddo; precipita gli idrati e gli ossidi dalle soluzioni saline, saponifica leggermente l'epidermide.

Per analizzarla l'ho acidificato con acido cloridrico e ne ho preparato il cloroaurato. Questo sale è una polvere gialla citrina, che cristallizza bene dall'alcool in scagliette che incominciano a rammollirsi a 196° e fondono a 200-202°.

Disseccato a 60-70° all'analisi:

Gr. 0,4863 di sostanza lasciarono gr. 0,1467 di oro.

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{14}N)_2CH_3Cl \cdot AuCl_3$
Au	30,16	30,26

Cloruro di dicanfanessanazinmetilammonio

$(C_{10}H_{14}N)_2CH_3Cl$.

Si ottiene facendo ricadere per circa un'ora la soluzione acquosa dell'jodometilato con cloruro di argento precipitato da recente. Dopo avere filtrato per separare l'joduro di argento formatosi feci rica-

[1] Ann. 78, 263.

dere con nuovo cloruro di argento, e siccome questo rimase inalterato, filtrai ed evaporai il liquido sino a piccolissimo volume. Col raffreddamento cristallizzò in aghetti bianchi.

Riscaldato incomincia a decomporsi a 165° e a 170° è fuso. La soluzione acquosa con

$HgCl_2$ dà precipitato bianco;

$AuCl_3$ precipitato giallo chiaro che dall'alcool cristallizza in scagliette le quali si rammolliscono a 186° e fondono a 190–192° come il cloroaurato ottenuto dall'ammonio;

$PtCl_4$ precipitato giallo.

Nitrato di dicanfanessanazinmetilammonio

$$(C_{10}H_{14}N)_2CH_3NO_3.$$

Si ottiene trattando la soluzione dell'jodometilato con la quantità calcolata di una soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento. La soluzione filtrata non si può evaporare a bagno maria, perchè si altera; nel vuoto su acido solforico invece lascia cristallini bianchi, aggruppati a piccoli mammelloni che incomincia a rammollirsi a 190° e si decompone a 210°.

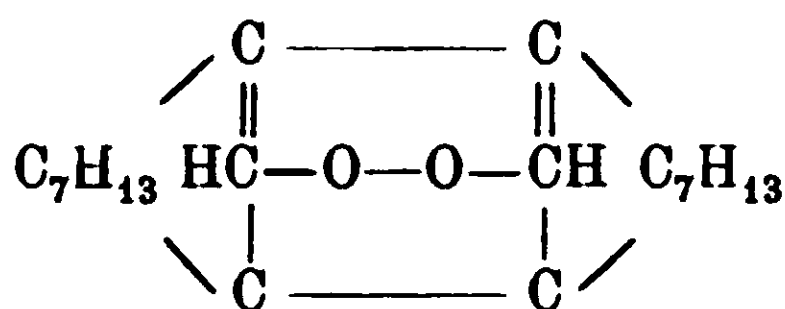
I caratteri di solubilità sono identici a quelli degli altri sali di ammonio che ho descritti.

Azione del bromo sul dicanfanessan-1,4-dione.

Riporto questa esperienza, sebbene negativa, perchè mostra che il dicanfanessandione, a differenza degli isomeri descritti nella prima memoria, è un composto saturo.

Disciolsi gr. 1,50 di dicanfanessan–1,4–dione nella minore quantità possibile di acido acetico glaciale e dopo aver fatto raffreddare con acqua ghiacciata vi versai a poco a poco gr. 0,80 di bromo. Il liquido fin dalle prime goece si colorò in rosso bruno e per quanto sia rimasto in riposo sia freddo che a temperatura ordinaria non si scolorò mai, nè si formò precipitato alcuno. Aggiungendo acqua e cristallizzando da ligroina e benzina riottenni il dicanfanessandione inalterato p. f. 192–193°.

Dicanfenessadienperossido,

```
              C ——————— C
            / ‖         ‖ \
    C7H13 HC—O—O—CH C7H13
            \ |         | /
              C ——————— C
```

Nella prima memoria separai questo prodotto dal miscuglio di isomeri che si forma facendo agire prima anidride carbonica e poi acqua sul miscuglio dei sodiocomposti ottenuti dall'azione del sodio sulla bromocanfora e lo chiamai, assieme con l'altro isomero p. f. 130^0, dol quale non arrivai a ricavare caratteri chimici differenziali, col nome generico di dicanfochinone.

Quel metodo di preparazione ho detto avanti che va abbandonato, perchè difficilmente si riesce arrivare ad ottenere l'uno o l'altro isomero a punto di fusione costante: più spesso si ha un miscuglio che incomincia a fondere a circa 120^0 e finisce intorno ai 150^0 e nelle diverse preparazioni, per cause che non è facile definire, ora predomina l'uno e ora l'altro isomero.

Guidato in queste nuove ricerche dal fatto pubblicato nella prima memoria che cioè distillando o trattando con anidride acetica a 220^0 si ottiene la modificazione che fonde a temperatura più elevata e che chiamerò da ora in poi dicanfenessadienperossido, ho voluto cercare se nelle medesime condizioni anche il dicanfanessandione, che, come ho mostrato, si prepara puro molto facilmente, subisse quella trasformazione.

L'esperienza ha confermato pienamente la mia previsione: in un modo e nell'altro ottenni dicanfenessadienperossido, e nella distillazione trovai un ottimo metodo per prepararlo subito allo stato puro e senza alcuna perdita di sostanza.

Ho eseguito le distillazioni del dicanfanessandione con gr. 15 a 20 di sostanza per volta. La canna del pallone è necessario tenerla calda perchè il dicanfenessadienperossido che distilla subito cristallizza in bellissime scaglie gialle disposte a raggi appena trova una temperatura inferiore ai 155^0. Anche interrompendo a metà la distillazione il residuo del pallone si trova costituito esclusivamente da dicanfenessadienporossido.

Appena distillato fonde già a 154–156^0; per purificarlo ulterior-

mente basta cristallizzarlo una o due volte da un miscuglio di alcool e acqua 2 : 1.

Gr. 0,2546 di sostanza fornirono gr. 0,7460 di CO_2 e gr. 0,2176 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{14}O)_2$
C	79,91	80,00
H	9,49	9,33

Ne ho studiato le proprietà parallelamente ad un campione che avevo preparato con l' altro metodo fin dal 1893. Ho trovato il punto di fusione un po' più elevato, cioè, 155-156°. Bellissime scaglie prismatiche, o squame, di colorito giallo un po' più chiaro di quello del dicanfanessandione. A differenza di questo non si riesce a farlo cristallizzare bene da ligroina e tanto meno da ligroina e benzina 4 : 1.

É fortemente destrogiro [1] e il suo potere rotatorio come per la dicanfora e il dicanfanessandione varia nei diversi solventi.

In soluzione nella benzina con una concentrazione di 3,5 % a 16° con prodotto proveniente :

a) dalla distillazione del dicanfanessandione :

$$[\alpha]_D = + 296^0$$

b) dall'azione successiva di Na, CO_2 e poi H_2O sulla bromocanfora :

$$[\alpha]_D = + 296^0,4.$$

In soluzione nell'alcool assoluto con una concentrazione di 2,9 % a 15° col dicanfenessadienperossido proveniente :

a) dalla distillazione del dicanfanessandione :

$$[\alpha]_D = + 345^0,7$$

b) dall' azione successiva di Na, CO_2 e poi H_2O sulla bromocanfora :

$$[\alpha]_D = + 345^0 .$$

[1] Per un errore accidentale, attribuendo al dicanfochinone una determinazione eseguita su altra sostanza, nella prima memoria dissi che è inattivo alla luce polarizzata.

Farò rilevare un fatto, che non so se debba ritenersi una coincidenza accidentale o la conseguenza dell'azione di una causa comune sulle due molecole, ed è questo che la differenza tra il potere rotatorio del dicanfanèssandione in soluzione nella benzina o nell'alcool, e quella del dicanfenessadienperossido nei due solventi è uguale e nello stesso senso.

Difatti:

Dicanfanessandione

in benzina	in alcool	differenze
$[\alpha]_D = +331^0$	$[\alpha]_D = +381^0$	$+50^0$

Dicanfenessadienperossido

$[\alpha]_D = +296^0$	$[\alpha]_D = +345^0,7$	$+49^0,7$

Il comportamento chimico del dicanfanessadienperossido viene caratterizzato, come mostrai nella prima memoria, dai seguenti due fatti:

1° Dalla facilità con la quale addiziona bromo (4 atomi), dando subito un precipitato bromurato, che è facilmente decomponibile— esperienza che ho ripetuto e posso riconfermare.

2° Da una grande resistenza dei due atomi di ossigeno ad entrare in reazione.

Io difatti l'ho trattato con i seguenti reattivi:

Con fenilidrazina in soluzione acetica a ricadere per 5 e anche per 10 ore e riottenni il prodotto inalterato. Non credetti d'insistere sull'azione diretta della fenilidrazina descritta nella prima memoria, perchè in quelle condizioni è facile una trasposizione e quindi quel dicanfochinonidrazone che allora descrissi non può avere valore diagnostico.

Con idrossilammina, secondo il metodo di Auwers, e riottenni pure il prodotto inalterato.

Con cloridrato d'idrazina nelle condizioni esposte per il dicanfanessandione: ottenni tracce di dicanfanessanazina (da gr. 5 di prodotto circa gr. 0,05 di base) e il resto prodotto inalterato. Ad evitare il dubbio che questo po' di base potesse provenire da un po' di dicanfanessandione che inquinava il dicanfenessadienperossido,

il prodotto rimasto inalterato lo feci bollire per una seconda e poi per una terza volta in soluzione con cloridrato d'idrazina e sempre ricavai quelle tracce di base. Sembra quindi che, sebbene in piccolissima quantità, in quelle condizioni una piccola parte di dicanfenessadienperossido si trasforma in dicanfanessandione, che fornisce quindi l'azina corrispondente.

Cercai anche se i due atomi di ossigeno avessero a funzione ossidrilica, e pure con risultati negativi. Con anidride acetica in tubo chiuso a 220–230° per circa otto ore in parte si decompone, in parte rimane inalterato; similmente avvenne con isocianato di fenile alla medesima temperatura per quattro ore.

Risultati positivi importanti sono i seguenti.

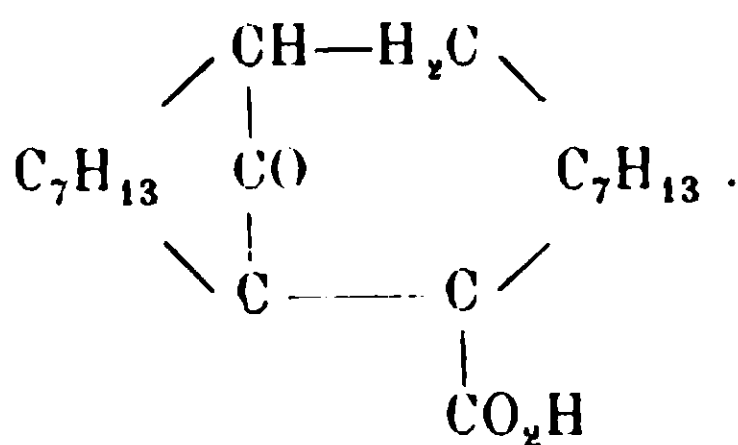
1° Ridotto con zinco e acido acetico, come rilevai fin dalla prima memoria, oltre la dicanfora dà i odicanfora.

2° Trattato in soluzione nel toluene all' ebollizione con sodio o poi con acqua ridà il dicanfanessandione che lo aveva generato.

Non ho cercato ancora di fissare le condizioni nelle quali o il dicanfanessandione o il dicanfanessadienperossido si possono trasformare nel terzo isomero (p. f. 130°) accennato nella prima memoria.

III.

Acido canfanoncanfanoico

```
      / CH—H2C \
     /  |        \
C7H13   CO        C7H13 .
     \  |        /
      \ C ——— C /
              |
              CO2H
```

Nell'esporre il processo generale di preparazione di questo gruppo di sostanze ho indicato il metodo che ho usato per separare e purificare questo acido.

Riporterò ora i dati analitici e le proprietà.

Gr. 0,2152 di acido fornirono gr. 0,5946 di CO_2 e gr. 0,1828 di H_2O;

Gr. 0,2431 di acido fornirono gr. 0,6709 di CO_2 e gr. 0,2043 di H_2O;

	trovato %		calcolato per $C_{20}H_{30}O_3$
C	75,35	75,27	75,47
H	9,43	9,33	9,43

Ne determinai il peso molecolare col metodo crioscopico sia in soluzione sia nell'acido acetico che nella benzina.

Nell'acido acetico

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
1,1594	$0^0,155$	291
1,4321	$0^0,193$	289
1,9143	$0^0,257$	290,5

per $C_{20}H_{30}O_3$ si calcola p. m. 318.

Nella benzina, come per tutti gli acidi, il peso molecolare che si ottiene si avvicina al doppio del normale.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
1,2078	$0^0,117$	506
1,3626	$0^0,126$	530

Gr. 0,2160 di sostanza richiesero cc. 6,75 di soluzione $\frac{N}{10}$ di soda per essere neutralizzati, usando come indicatore la fenolftaleina, per

$C_{19}H_{29}O . CO_2H$ si calcola cc. 6,8.

L'acido canfanoncanfanoico fonde a 224-225°. Si scioglie nei carbonati alcalini, la soluzione alcoolica arrossa la tintura di laccamuffa. È solubile in alcool, etere, benzina, cloroformio e quasi insolubile nella ligroina.

È destrogiro: con una concentrazione di 4,75 % in soluzione nell'alcool assoluto a 12°,6

$$[\alpha]_D = + 98,36.$$

L'illustre Prof. La Valle mi ha usato la gentilezza di misurarne

i cristalli, preparati in soluzione alcoolica. A lui porgo i miei sentiti ringraziamenti.

L'acido canfanoncanfanoico cristallizza nel sistema monoclino.

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,940744 : 1 : 0,606545$$

$$\beta = 87^0,11',11''.$$

Forme osservate: {001}, {110}, {$\bar{1}$11}, {010}.

Combinazione „

Angoli	Misurati		n	Calcolati
	limiti	medie		
110 : 010	46°,42'—46°,57'	46°,47'	8	*
110 : 001	87 ,58 —88—	87 ,57	6	*
010 : $\bar{1}$11	62 ,20 —62 ,32	62 ,29	4	*
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	49 ,17 —49 ,34	49 ,28	4	49°,39,'10''
110 : $\bar{1}$11	90 ,58 —91 , 2	91 —	4	90 .50, 30

Sulla (110) una direzione di estmsione fa un angolo di circa 36° con lo spigolo [001] da + z verso + x.

I cristallini sono incolori e trasparenti e presentansi spesso tabulari or secondo (110), or secondo ($\bar{1}$10) e sempre allungati secondo l' asse verticale e terminati da una sola estremità di tale asse.

La {$\bar{1}$11} è sviluppata quasi sempre come è rappresentato in figura; qualche volta è sottilmente accennata.

La sezione normale all'asse z non supera mai le dimensioni di mm· 1 per cui non fu possibile far di più per le osservazioni ottiche.

Non riesce facile la dimostrazione della funzione dell' ossigeno chetonico, e adoperando l' acido o l' etere metilico non ho potuto

ottenere l'ossima o l'idrazone, nè con anidride acetica e con cloruro di acetile anche in tubi chiusi ad alta temperatura ho preparato un acetilderivato.

Caratteristica di questo acido è la poca solubilità del sale sodico in presenza di un eccesso di alcali, che mi ha permesso di separarlo dagli altri acidi che si formano simultaneamente nell'azione del Na sulla bromocanfora.

Sale di argento. — Lo preparai sciogliendo a caldo l' acido polverizzato in un po' meno della quantità calcolata di soda, e aggiungendo alla soluzione limpida filtrata e fredda del nitrato di argento; precipita allo stato gelatinoso e riesce perciò difficile lavarlo bene. Si altera facilmente alla luce.

Gr. 0,5193 di sale disseccato a circa 100^0 lasciarono gr. 0,1340 di argento:

	trovato °/₀	calcolato per $C_{10}H_{2},O_3Ag$
Ag	25,92	26,02

La soluzione del sale sodico, preparata come è detto sopra, dà i seguenti precipitati:

con nitrato mercuroso — bianco fioccoso;
cloruro mercurico — bianco fioccoso;
cloruro di bario, cloruro di stronzio, cloruro di calcio — bianco polverulento che cristallizzano bene dall'acqua;
solfato di rame — celeste chiaro;
solfato di cadmio — bianco;
Solfato di zinco — bianco sporco e leggiero.

Etere metilico.

Lo preparai facendo agire su gr. 14 di sale di argento anidro e polverizzato, sospeso in poco etere assoluto, gr. 10 di joduro di metile a ricadere per circa cinque ore. Dalla soluzione eterea, dopo avere scacciato il solvente, rimase una massa cristallina, che purificai cristallizzandola due volte da ligroina, dov'è molto solubile.

Gr. 0,2274 di sostanza diedero gr. 0,6898 di CO_2 e gr. 0,2220 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{19}H_{29}.CO_2CH_3$
C	76,10	75,91
H	9,97	9,64

È io aghi bianchi splendenti aggruppati a mammelloni. Fonde a 94-95°. È molto solubile in tutti i solventi organici. Bollito con acido cloridrico diluito o con soluzione di carbonato sodico ridà l'acido primitivo p. f. 225°.

Etere etilico.

Lo preparai riscaldando a ricadere per circa cinque ore la soluzione di 1 mol. di acido, 1 mol. di alcoolato sodico (preparato facendo agire 1 atomo di sodio su un eccesso di alcool) e un eccesso su 1 mol. di joduro di etile.

Scacciato il solvente, aggiungendo acqua precipita l'etere che oleoso da principio solidifica col riposo. Basta cristallizzarlo due volte da ligroina per ottenerlo puro.

Gr. 0,2766 di sostanza fornirono gr. 0,7720 di CO_2 e gr. 0,2497 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{19}H_{29}.CO_2C_2H_5$
C	76,12	76,30
H	10,03	9,82

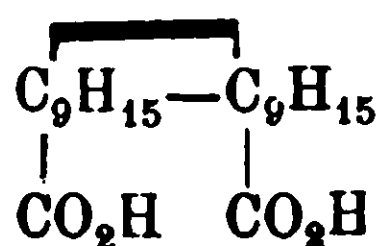
Aghi prismatici bianchi, p. f. 79°. È molto solubile in tutti i solventi organici e si saponifica facilmente.

Azione del bromo.

Disciolsi gr. 1,33 di acido canfanoncanfanoico (1 mol.) in acido acetico glaciale e vi versai gr. 0,80 di bromo (2 at.) disciolto pure in acido acetico. La soluzione rimase limpida e colorata in rosso bruno, nè si scolorò anche con un riposo prolungato per due giorni. Diluendo con acqua riottenni l'acido canfanoncanfanoico inalterato.

IV.

Acido β-transdicanfandioico

$$\overbrace{C_9H_{15}-C_9H_{15}}$$
$$\begin{array}{cc} | & | \\ CO_2H & CO_2H \end{array}$$

I risultati delle analisi sono i seguenti:

Gr. 0,1999 di sostanza fornirono gr. 0,5252 di CO_2 e gr. 0,1644 di H_2O.

Gr. 0,2516 di sostanza fornirono gr. 0,6620 di CO_2 e gr. 0,2023 di H_2O.

	trovato %		calcolato per $(C_{10}H_{16}O_2)_2$
C	71,65	71,75	71,43
H	9,14	8,93	9,52

Questi risultati di analisi sono anche concordanti con i valor calcolati per la formola $(C_{10}H_{15}O_2)_2$ nella quale si ha:

C %	71,86
H	8,98

Per il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione acetica ottenni i seguenti valori:

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
1,0363	0°,146	277
1,1772	0°,161	285

per $(C_{10}H_{16}O_2)_2$ si calcola p. m. 336.

In soluzione nella benzina non potei determinarlo, perchè la sostanza vi è pochissimo solubile.

Il Prof. La Valle ha esaminato anche i cristalli di questo acido, preparati in soluzione alcoolica.

L'acido β-transdicanfandioico cristallizza nel sistema monometrico e presenta un bell'esempio di emiedria a facce parallele, avendosi sempre l'ottaedro bene sviluppato e combinato con π {310} a cui qualche volta si aggiunge {100}.

I cristalli incolori e trasparenti aventi le dimensioni massime di mm. 2 a 3, macroscopicamente sembrano perfetti, ma le facce al goniometro danno una grande moltiplicità d'immagini, per cui le misure ottenute variano in limiti abbastanza lontani. Infatti si ebbe:

111 : $\bar{1}$11=69°,50′	fra i limiti 68°,32′ e 71°,13′	calcolato	70°,31′
111 : 100=54 ,27	—		54 ,44
310 : 3$\bar{1}$0=37 ,53	37 ,23 — 37 ,46		36 ,52
111 : 310=43 ,27	—		43 , 5

Da tali risultati goniometrici però non pare possa aversi dubbio sulla combinazione delle forme menzionata.

È destrogiro. Per una concentrazione di 2,25 °/₀ in soluzione alcoolica a 18°,5

$$[\alpha]_D = + 90°,6.$$

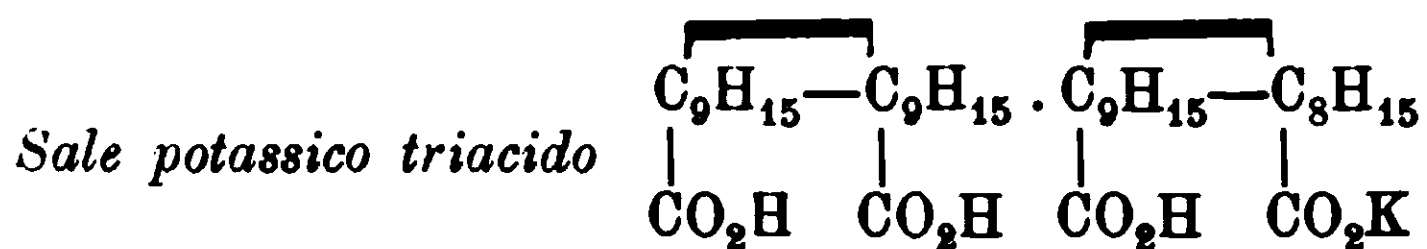
Gr. 0,2328 di sostanza richiesero cc. 14,05 di soluzione $\frac{N}{10}$ di KOH usando come indicatore la fenolftaleina

per $(C_9H_{15} . CO_2H)_2$ si calcola cc. 13,85.

L'acido β-transdicanfandioico cristallizzato dal miscuglio di alcool e acqua fonde a 265-266°. Si scioglie nei carbonati alcalini e riprecipita con gli acidi. La soluzione del sale sodico non precipita aggiungendovi soluzione concentrata di soda o di potassa e perciò la separazione di questo acido dal canfanoncanfanoico riesce facile.

Dà un sale di calcio insolubile e un sale potassico acido paragonabile al quadriossalato di potassio.

Sale potassico triacido

$$\begin{array}{cccc} C_9H_{15}— & C_9H_{15} . & C_9H_{15}— & C_8H_{15} \\ | & | & | & | \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2K \end{array}$$

Precipita mischiando le soluzioni in alcool assoluto bollente di 1 eq. di acido e mezzo equiv. di potassa. Dall'alcool ordinario cristallizza

in aghi bianchi che furono disseccati all' aria e poi nel vuoto su H_2SO_4 e analizzati :
Gr. 0,1588 di sale fornirono gr. 0,0193 di K_2SO_4.

	trovato %	calcolato per $C_{20}H_{32}O_4 . C_{20}H_{31}KO_4$
K	5,47	5,49

Al microscopio si presenta in tavolette prismatiche molto allungate.. Riscaldato sino a 275° non fonde nè si altera. È poco solubile nell'acqua anche all'ebollizione ; questa soluzione dà
con nitrato di argento precipitato bruno;
con acetato di piombo precipitato bianco poco abbondante;
con cloruro di calcio (in soluzione concentrata), precipitato bianco, poco solubile in acqua bollente;
con solfato di rame precipitato azzurro;
con nitrato mercuroso precipitato bianco azzurrognolo;
con cloruro mercurico precipitato bianco leggermente azzurrognolo.
Le acque madri dalle quali si è eliminato nella preparazione questo sale triacido svaporate a secco lasciano un residuo cristallino che disciolto in acqua dà con nitrato di argento il sale neutro $(C_9H_{15}CO_2Ag)_2$. Quantunque l'acido e la base si siano adoperati in tale rapporto da dover dare il sale monoacido, si sono formati esclusivamente il sale triacido e il neutro.

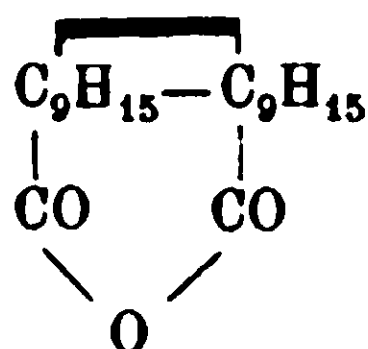
Sale di argento neutro $(C_9H_{15} . CO_2Ag)_2$.

Si separa facendo bollire un eccesso di acido con idrato sodico e aggiungendo alla soluzione filtrata del nitrato di argento. Lavato e disseccato a 105-110°, all'analisi :
Gr. 0,3256 di sale lasciarono gr. 0,1262 di argento.

	trovato %	calcolato per $(C_9H_{15} . CO_2Ag)_2$
Ag	38,76	39,25

AZIONE DEL CLORURO DI ACETILE.

Anidride dell'acido β-cisdicanfandioico

$$\begin{array}{ccc} \multicolumn{3}{c}{\overbrace{C_9H_{15}-C_9H_{15}}} \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Gr. 1 di acido β-transdicanfandioico fu riscaldato in tubo chiuso con cloruro di acetile a 120-130 per circa 2 ore. All'apcrtura del tubo si notò una leggiera pressione. Scacciato l'eccesso di cloruro di acetile, il residuo fu trattato con acqua e il precipitato bianco formatosi fu lavato per due o tre volte con soluzione di carbonato sodico al 10 %, poi con acqua e cristallizzato per due volte da alcool e acqua 2 : 1 $^1/_2$.

Gr. 0,2026 di sostanza fornirono gr. 0,5623 di CO_2 e gr. 0,1663 di H_2O;

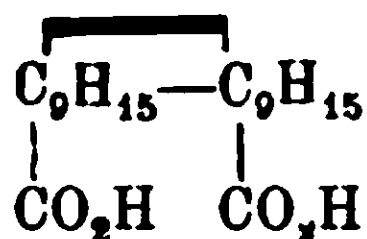
	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{15}O)_2O$
C	75,69	75,47
H	9,13	9,43

È una sostanza bianca cristallina, che fonde a 162°. È solubile in tutti i solventi organici.

È degno di nota il fatto che la soluzione del sale sodico dell'acido β-transdicanfandioico agitata con anidride acetica, secondo il metodo descritto da me e dal dott. Manuelli, non dà l'anidride, bensì precipita come acido inalterato.

L'anidride addizionando acqua non ridà l'acido primitivo bensì:

Acido β-cisdicanfandioico

$$\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{\overbrace{C_9H_{15}-C_9H_{15}}} \\ | & | \\ CO_2H & CO_2H \end{array}$$

Non ho ancora tentato di isolarlo dal miscuglio che si ottiene per l'azione del sodio sulla bromocanfora, dove molto probabilmente

esisterà in mezzo ai residui che presentano punto di fusione molto irregolare.

L'ho ottenuto invece dall'anidride sopra descritta sciogliendola a caldo in soluzione di soda contenente un po' di alcool e riprecipitando con acido cloridrico. Dal miscuglio di alcool e di acqua 4 : 1 $^1/_2$ cristallizza male, dalla ligroina, dov' è poco solubile, col riposo e il lento svaporamento si deposita in belle squamette bianche splendenti, che dopo una sola cristallizzazione fondono a 178-180°. Gr. 0,2704 di sostanza fornirono gr. 0,7110 di CO_2 e gr. 0,2206 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{16}O_2)_2$
C	71,71	71,43
H	9,08	9,52

Ne determinai il peso molecolare in soluzione nell'acido acetico col metodo crioscopico :

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
0,8599	0°,130	258

Gr. 0,0878 di sostanza richiesero cc. 5,00 di soluzione $\frac{N}{10}$ di KOH, usando come indicatore la fenolftaleina

per $(C_9H_{15}COOH)_2$ si calcola cc. 5,2.

Questo acido trattato in tubi chiusi con cloruro di acetile ridà l'anidride primitiva, sicchè sia l'acido che fonde a 265-266°, che l'acido ora descritto, trattati con cloruro di acetile forniscono la medesima anidride. Questa però deve considerarsi come l' anidride dell'acido che ora ho descritto per la seguente esperienza :

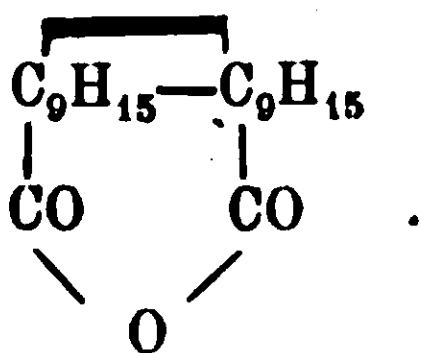
Azione dell'anidride acetica sulla soluzione del sale sodico.

Disciolsi un po' di acido in un piccolo eccesso di soda, aggiunsi poche gocce di anidride acetica ed agitai: si formò subito un precipitato bianco che lavato con soluzione diluita di carbonato sodico e poi con acqua e cristallizzato dal miscuglio di alcool e acqua 2 : 1 $^1/_2$ fuse a 162° ed aveva tutti i caratteri dell'anidride.

Viceversa, come ho detto avanti, l' acido che fonde a 265-266°

nelle stesse condizioni precipita inalterato. Il primo (p. f. 178-180°) è quindi a struttura malenoide, il secondo acido (p. f. 265-266°) a struttura fumaroide e quest' ultimo dà l' anidride soltanto quando si è trasformato nel primo.

Anidride dell'acido α-dicanfandioico

$$\begin{array}{ccc} C_9H_{15} & — & C_9H_{15} \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown \; O \; \diagup & \end{array}$$

Dal miscuglio di prodotti che si ottengono per l'azione del sodio sulla bromocanfora ho separato finalmente una sostanza alla quale per la composizione centesimale, il peso molecolare e il comportamento chimico deve assegnarsi questa formola.

Gr. 0,2498 di sostanza fornirono gr. 0,6925 di CO_2 e gr. 0,2046 di H_2O;

Gr. 0,2981 di sostanza fornirono gr. 0,8278 di CO_2 e gr. 0,2426 di H_2O;

	trovato %		calcolato per $(C_{10}H_{15}O)_2O$
C	75,61	75,73	75,47
H	9,10	9,04	9,43

Ne determinai il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione nell'acido acetico:

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
0,9484	0°,142	260
1,5060	0°,220	267

Anche in soluzione nella benzina, contrariamente a quanto si è osservato per gli acidi, mostra abbassamento normale:

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
1,3369	0°,221	297

per $(C_{10}H_{15}O)_2O$ si calcola infatti p. m. 318.

É sinistrogira. Con una concentrazione di 1,1 %, in soluzione alcoolica alla temperatura di 14°

$$[\alpha]_D = - 142^{\circ}.$$

Dall'alcool cristallizza in belle squamette bianche splendenti p. f. 143-144°.

È solubile nei solventi organici, ma un po' meno degli acidi descritti. Gr. 0,2030 di sostanza furono fatti bollire per circa 5 ore con cc. 40 di soluzione $\frac{N}{10}$ di potassa (grande eccesso) e poco alcool e dopo raffreddamento fu titolato l'eccesso di alcali con soluzione $\frac{N}{10}$ di H_2SO_4.

KOH impiegata	calcolata per $(C_{10}H_{15}O)_2O$
cc. 13,00	cc. 13,07

Questa anidride si scioglie negli alcali a freddo difficilmente, completamente a caldo, e acidificando queste soluzioni riprecipita allo stato di anidride.

Sale di argento dell'acido α-dicanfandioico $(C_9H_{15} . CO_2Ag)_2$ — Si prepara facendo ricadere per parecchie ore un eccesso dell'anidride con soluzione di soda, e aggiungendo alla soluzione filtrata del nitrato di argento. Il precipitato gelatinoso che si forma si raccoglie su filtro alla pompa e si lava a lungo con acqua calda. Disseccato all' aria a riparo della luce e poscia nel vuoto su acido solforico, gr. 0,3799 di sale lasciarono gr. 0,1458 di argento.

	trovato %	calcolato per $C_{20}H_{28}O_4Ag + 2H_2O$
Ag	38,37	38,03

Se si vuole eliminare quest' acqua, non ci si riesce perchè disseccando il sale a 100-105° in parte si decompone e nel tubo di Mittcherlich si trovano delle squamette di anidride che si è sublimata.

Roma. Istituto di Chimica generale dell'Università. Settembre, 1896.

Su qualche reazione cromatica prodotta dagli acidi organici, principalmente dall'acido tartarico, citrico e malico, per mezzo del reattivo,

di E. PINERUA

Il reattivo impiegato consiste in una soluzione *recente* di β-naftolo nell'acido solforico concentrato (acido β-naftolsolfonico). Lo si prepara disciogliendo 0,02 gr. di naftol per 1 cm^3 di acido solforico 1,83.

Cinque centigrammi di acido organico o il residuo dell'evaporazione delle loro soluzioni, scaldati gradualmente in una piccola capsula di porcellana con una piccola fiamma ad alcool danno per l'aggiunta di dieci o quindici gocce di reattivo le colorazioni qui sotto indicate.

L'*acido tartarico* puro dà da principio una colorazione bleu, e per riscaldamento continuato graduale si ha una colorazione *verde molto intensa*. Aggiungendo dell'acqua al liquido risultante, dopo che si è raffreddato (15-20 volte il suo volume) diveuta rosso-giallo persistente.

L'*acido citrico* puro dà una colorazione *bleu intensa* che non cambia in verde vivo anche quando si riscaldi dolcemente per lungo tempo. Aggiungendo dell'acqua al liquido risultante, dopo raffreddamento (15-20 volte il suo volume) si ottiene una soluzione incolora o leggermente colorata in giallo.

Una piccola quantità di acido tartarico aggiunta all'acido citrico, è sufficiente a produrre la colorazione verde indicata sopra. Con l'acido citrico puro non si ottiene mai la colorazione verde intensa caratteristica per l'acido tartarico.

Una colorazione bleu-verdastra corrisponde alla presenza dell'acido tartarico nella proporzione del $^{10}/_{00}$-$^{12}/_{00}$.

L'*acido malico* puro dà dapprima una colorazione *giallo-verde* e per un prolungato dolce riscaldamento una colorazione *giallo-viva*. Quando la quantità dell'acido è piccola si vede molto nettamente la suddetta colorazione, rimovendo la capsula di modo che il liquido risultante dalla reazione la lavi interamente, la porzione che

resta attaccata ai bordi è di un giallo nettamente percettibile. L'aggiunta di acqua trasforma il colore in arancio vivo.

Tutte le reazioni menzionate sono caratteristiche per gli acidi sopradetti e si producono con grande facilità.

È solamente necessario di porre molta attenzione nell'impiego del calore e sorvegliare il momento in cui comincia una colorazione qualunque, per poter ritirare la capsula dal fuoco, aspettando che termini il cambiamento prima di ricominciare a scaldare (se è necessario) fino ad avere l'apparizione dei colori corrispondenti ad ognuno degli acidi indicati più sopra.

Le reazioni prodotte da altri acidi organici, sono differenti per il loro colore o per il loro tono, ma non sono mai così brillanti e caratteristiche come quelle che abbiamo menzionato. È necessario di procedere alla separazione per mezzo dei solventi delle materie coloranti che si formano.

Altre reazioni colorate prodotte dai nitrati, nitriti e clorati.

Aggiungendo dieci goccio dello stesso reattivo indicato sopra, a cinque centigrammi di *nitrito sodico* con tre o quattro goccie di acqua, si produce una colorazione *rossa molto intensa* che non cambia per l'aggiunta di acqua.

Versando dieci gocce di una soluzione di resorcina nell'acido solforico (0,1 gr. di resorcina in 1 ccm. di acido solforico a 66^0) su cinque centigrammi di nitrato sodico o potassico, si produce dapprima una colorazione rosso-bruna c poscia violetta intensa che cambia in arancio per l'aggiunta di acqua Se il sale è clorato potassico (0,02 gr. di clorato sono sufficienti) si produce una colorazione *verde molto intensa* che cambia in *bruno* per l'aggiunta di acqua.

Spagna. Laboratorio di Chimica dell'Università di Valladolid.

———— ————

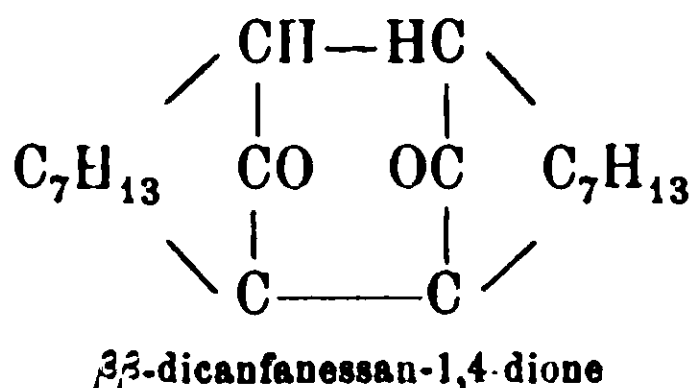
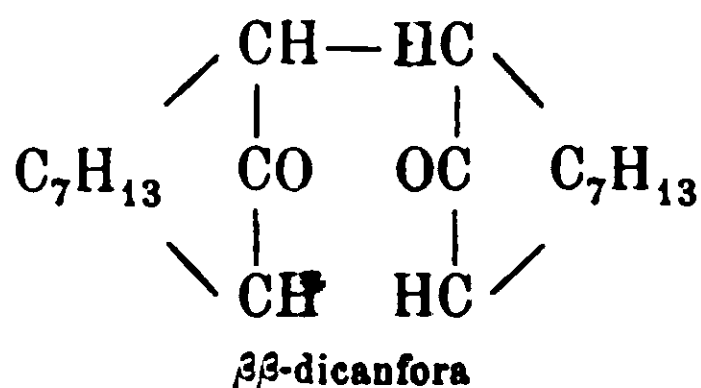
Azione del sodio sulla dicanfora e sul dicanfanessan-1,4-dione e sulla presenza del gruppo $-H_2C-CO-CH=$ nella molecola della canfora;

nota di G. ODDO.

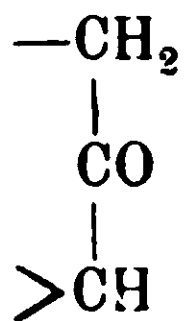
(*Giunta il 1 ottobre 1896*).

Nel lavoro precedente ho dimostrato che per l'azione del sodio e in seguito dell'acqua sulla bromocanfora si formano assieme

ββ-dicanfora

ββ-dicanfanessan-1,4-dione

oltre gli acidi che ho chiamati canfanoncafanoico e dicanfandioici.

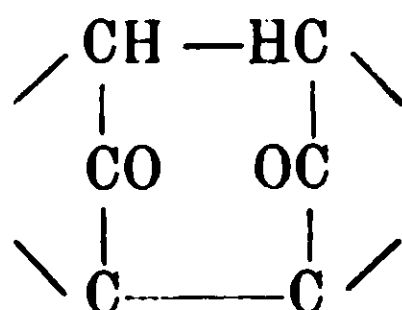
Studiando ora l'azione del sodio singolarmente su quei due prodotti in soluzione nel toluene assoluto sono riuscito a dimostrare oltre la loro formazione graduale, che avevo ammesso nella memoria precedente, anche il processo inverso, di scissione cioè, per addizione di idrogeno, del dicanfanessandione in dicanfora e di quest'ultima in due molecole di canfora; e quindi, ciò che è più importante in tutta questa serie di esperienze, la presenza del gruppo

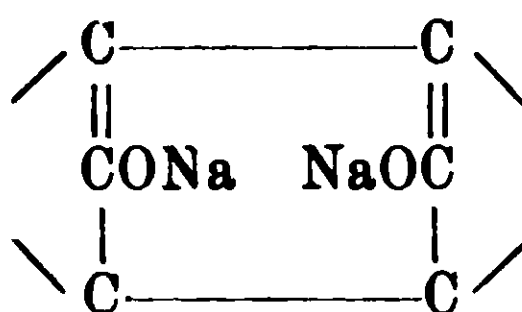
$$\begin{array}{c} -CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ >CH \end{array}$$

nella molecola della canfora.

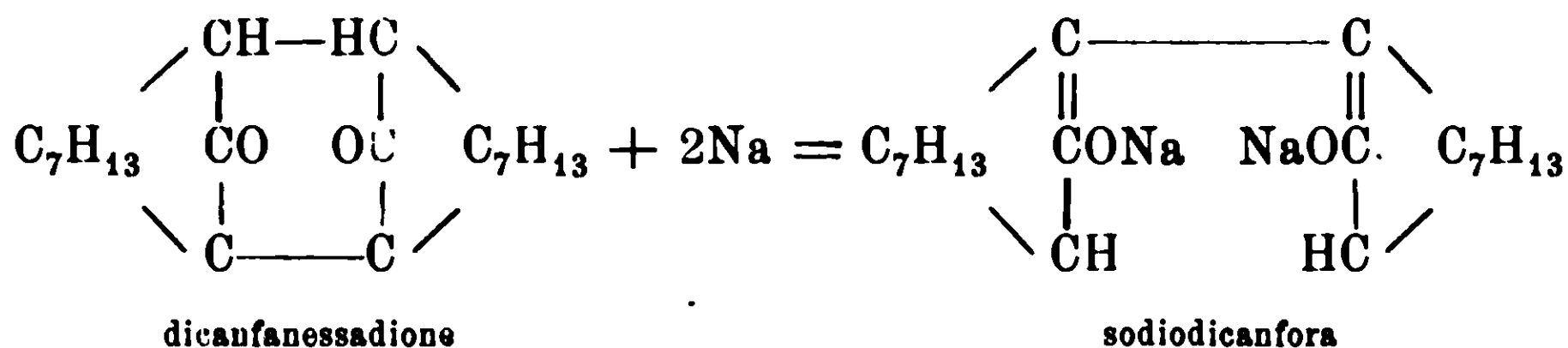
Infatti per l'azione del sodio e poi dell'acqua sul dicanfanessan-

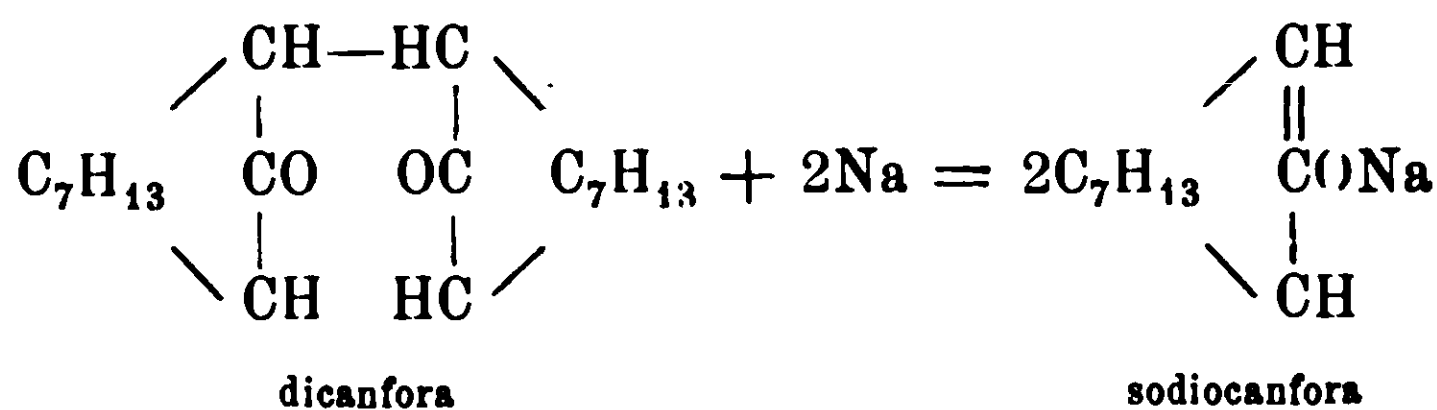
dione si ottiene: dicanfora, oltre a dicanfanessandione e al miscuglio degli acidi.

Questa reazione non si può spiegare se non si ammette nel dicanfanessandione il gruppo:

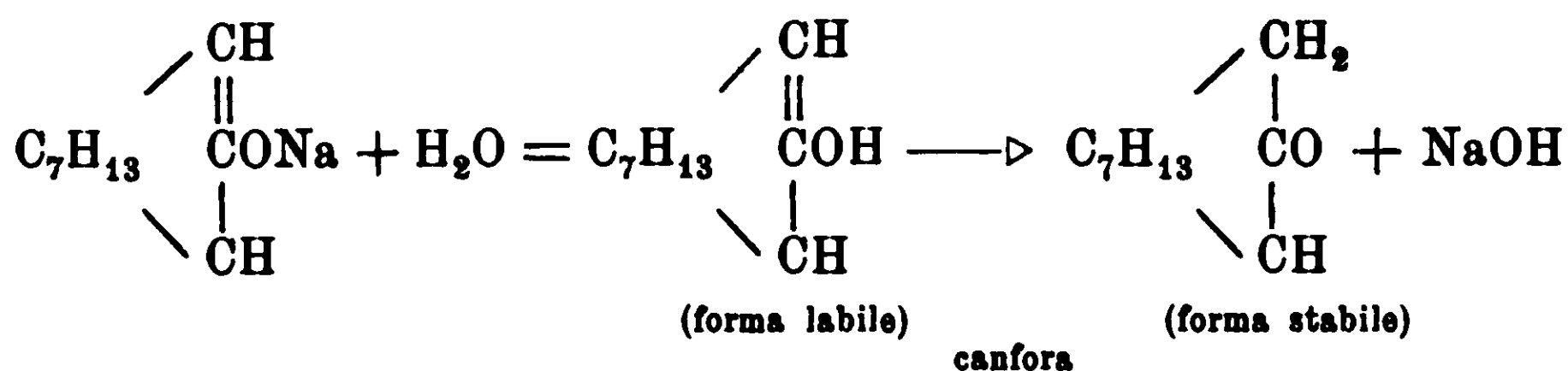
```
   ⁄CH —HC⁀
  /  |    |  \
     CO   OC
  \  |    |  /
    C——C
```

che per l'azione del sodio diventando:

```
   /C————C\
    ||     ||
    CONa  NaOC
    |      |
   \C————C/
```

elimini idrogeno, il quale però non si perde, ma si addiziona alla medesima molecola, rompendo il lato del nucleo chinonico che si era ultimo chiuso nel processo di condensazione, cioè:

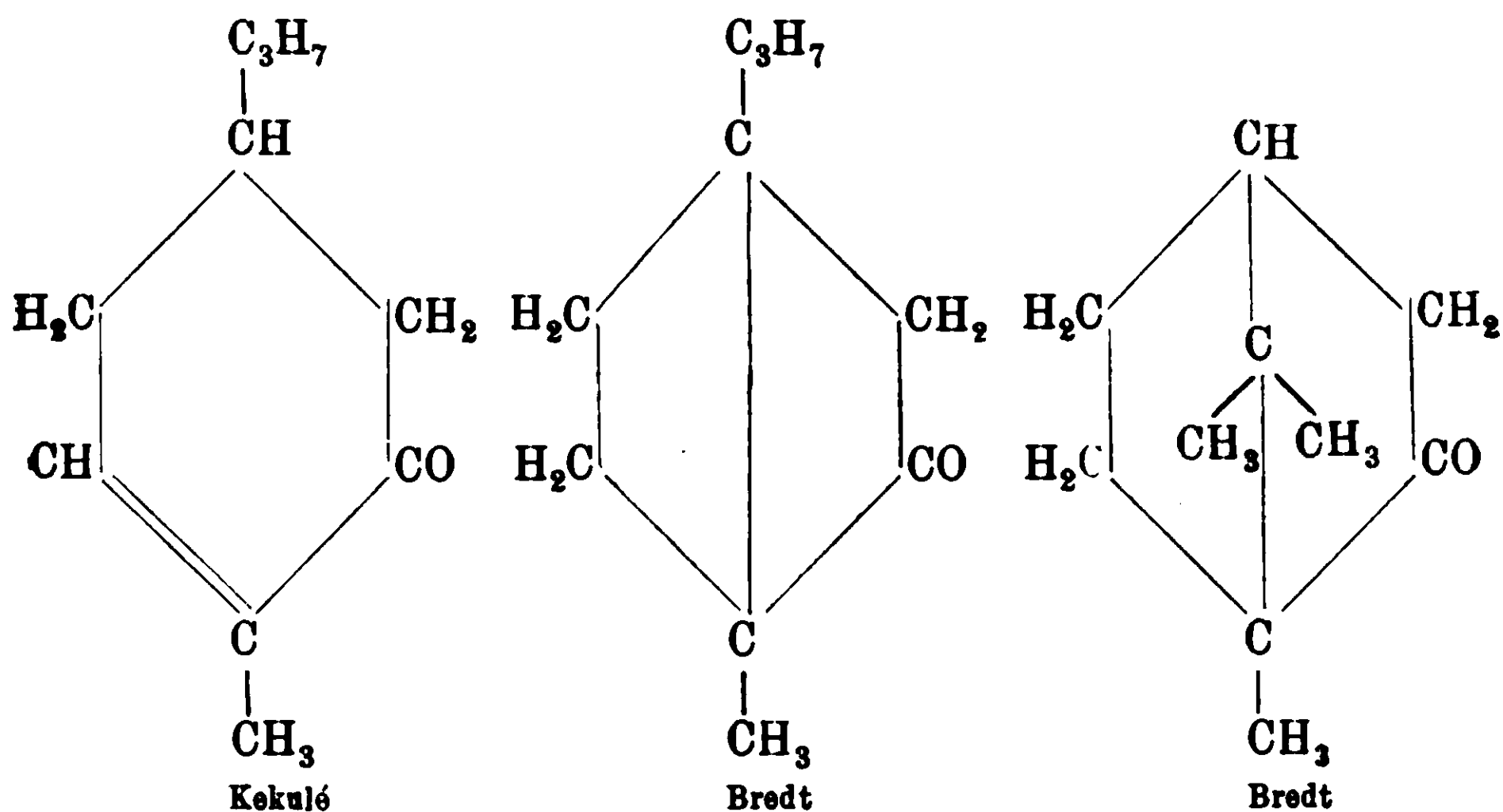
```
        /CH—HC\                        /C————C\
       /  |   |  \                       ||     ||
C7H13     CO  OC   C7H13 + 2Na = C7H13   CONa  NaOC   C7H13
       \  |   |  /                       |      |
        \C——C/                          \CH     HC/

     dicanfanessadione                   sodiodicanfora
```

Per l'azione del sodio sulla dicanfora in soluzione nel toluene assoluto e poi dell'acqua si ottengono canfora e borneolo oltre a dicanfora, dicanfanessandione e al miscuglio degli acidi. Anche questa scissione avviene con processo identico:

```
        /CH—HC\                          /CH
       /  |   |  \                         ||
C7H13     CO  OC   C7H13 + 2Na = 2C7H13   CONa
       \  |   |  /                         |
        \CH  HC/                          \CH

          dicanfora                     sodiocanfora
```

La sodiodicanfora, come è noto, per l'azione dell'acqua dà canfora

$$C_7H_{13}\left<\begin{array}{l}CH\\ \| \\ CONa\\ | \\ CH\end{array}\right. + H_2O = C_7H_{13}\left<\begin{array}{l}CH\\ \| \\ COH\\ | \\ CH\end{array}\right. \longrightarrow C_7H_{13}\left<\begin{array}{l}CH_2\\ | \\ CO\\ | \\ CH\end{array}\right. + NaOH$$

(forma labile) (forma stabile)
canfora

Questa è la prima dimostrazione che si dà della presenza del gruppo

$$-H_2C-CO-CH< .$$

nella molecola della canfora, che io avevo supposto nel 1891 [1] e intrapreso a dimostrare fin dal 1893 [2]; e che in seguito Tiemann [3] per interpretare le sue importanti ricerche sulla serie canfolenica e Wagner [4] per ispiegare la formazione dell'acido canfencanforico anch'essi ammisero, sebbene nessuno abbia potuto tentare di ritornare dai prodotti ottenuti alla canfora. Questo fatto nuovo scoperto per la molecola della canfora è senza dubbio importante, perchè per esse le formole proposte da Kekulé [5] e da Bredt [6] per la canfora :

(1) Gazz. chim. ital. XXI, vol. II, 549.
(2) Gazz. chim. ital. XXIII, vol. I, 70.
(3) Ber. 1895. 1079 e 2151; 1896 27 e 3006.
(4) Bull. soc. chim. 1896, 1719, 1883.
(5) Ber. 1878, 929.
(6) Ann. d. Ch. 226, 249 e Ber. 1898, 3047.

e che sono quelle che hanno incontrato finora il maggior favore fra cultori di questo campo e i trattatisti, vengono dimostrate erronee. Queste formole difatti al CO oltre il CH_2 finora conosciuto portano attaccato per la 4ª valenza un carbonio quaternario.

Azione del sodio sulla dicanfora in presenza di aria.

Gr. 10 di dicanfora (1 mol.) gr. 1,50 di sodio (2 at.) tagliato in fili sottili e cc. 60 di toluene assoluto furono messi a ricadere in apparecchio asciutto e chiuso con valvola ad acido solforico, a bagno d'olio. Anche a freddo i pezzettini di sodio incominciarono a ricoprirsi di uno strato bruno, all'ebollizione avvenne una reazione alquanto energica, che durò pochi secondi. Dopo aver fatto ricadere per 5 ore rimasero soltanto due globuletti di sodio. Il prodotto, freddo, fu decantato in un imbuto a rubinetto e lavato con acqua. Le due soluzioni furono distillate in corrente di vapore acqueo.

Dalla toluica, dopo eliminato il toluene, distillò una sostanza bianca, molto volatile, che solidificava nella canna del refrigerante. Scacciata questa completamente, nel pallone rimase una massa gialla.

La sostanza bianca, della quale ne raccolsi un'altra porzione dal toluene disseccandolo con cloruro di calcio e distillandolo con tubo a bolle, era canfora assieme a borneolo. Essa difatti aveva l'odore della canfora, ruotava celermente nell'acqua, e purificata con due sublimazioni fondeva a 174-176° e bolliva a 204-206°. Per ulteriore conferma ne preparai la bromocanfora e la canferossima.

La prima trattando gr. 4 di sostanza con gr. 2 di bromo e poco cloroformio. Dopo parecchie ore di riposo scacciai il solvente distillando a bagno di acqua salata e poi svaporando in una capsula a bagno maria. Il residuo dopo averlo spremuto tra carta e cristallizzato ripetutamente da ligroina e da etere fuse a 76° ed era bromocanfora.

Preparai la canferossima col metodo di Nägeli (¹), impiegando gr. 4 di sostanza. Dopo gli otto giorni di riposo scacciai l'alcool a bagno maria, estrassi il residuo con etere ed evaporato questo, lo agitai con acido cloridrico diluito ed estrassi di nuovo con etere

(¹) Ber. 1884, pag. 497.

la parte rimasta non disciolta, neutralizzai quindi esattamente la soluzione cloridrica ed estrassi con etere il precipitato che si formò: il residuo dello svaporamento dell'etere era cristallizzato in aghi, e ricristallizzato da alcool e acqua fuse a 114°: era canferossima.

Il residuo giallo rimasto nella distillazione a vapor d'acqua da un miscuglio di ligroina e benzina (4 : 1) cristallizzò in belli prismi gialli p. f. 192-193°: era dicanfanessan-1,4-dione. Per ulteriore conferma ne preparai la dicanfanessanazina, che fuse a 200-201°. Il residuo delle acque portate a secco cristallizzato una volta da acido acetico e una volta da ligroina fornì una sostanza bianca in prismi p. f. 165-166°: era dicanfora.

Le acque di lavaggio del prodotto della reazione dopo averle distillate per circa mezz'ora in corrente di vapore, filtrate e acidificate diedero un precipitato bianco voluminoso. Sul prodotto di diverse preparazioni ho fatto le seguenti ricerche:

Lo cristallizzai da alcool e acqua 2 : 1 $^1/_2$ frazionatamente ed ottenni diverse frazioni che fondevano tra 200 e 250°. La porzione meno solubile fuse a 142-143°. Disciolsi di nuovo tutto in soda diluita: rimasero nel filtro delle scagliette bianche, splendenti, p. f. 142-143°, solubili negli alcali soltanto a caldo: era l'anidride dell'acido α-dicanfandioico.

Nel miscuglio solubile nella soda separai l'acido canfanoncanfanoico aggiungendo soluzione concentrata di soda: si formò un precipitato con acido cloridrico e cristallizzato da alcool e acqua 2:1 $^1/_2$ fuse a circa 220°.

La porzione rimasta disciolta nella soda concentrata riprecipitata con gli acidi e cristallizzata dal solito solvente fuse a circa 250° e diede un sale di calcio insolubile, caratteristico dell'acido β-trans-dicanfandioico.

Da gr. 10 di dicanfora ottenni circa gr. 3 di canfora (e borneolo), gr. 2 di dicanfanessandione, altrettanto di dicanfora e gr. 0,80 del miscuglio degli acidi.

Se invece di trattare con acqua il miscuglio dei sodiocomposti si satura prima con anidride carbonica si ottiene canfora (e borneolo), dicanfora e il miscuglio degli acidi; ma invece di dicanfanessandione il miscuglio dei suoi isomeri non saturò a punto di fusione irregolare.

Azione del sodio sulla dicanfora in corrente d'idrogeno.

Volli provare se nella formazione del dicanfanessandione oltre il tetrasodiodicanfendiol instabile vi concorra l'ossigeno dell'aria.

Nella memoria precedente ho detto a questo proposito che con gr. 150 di bromocanfora anche in corrente di idrogeno si forma il dicanfanessandione. Ora agii con gr. 10 di dicanfora. Versai prima il sodio nel toluene e feci gorgogliare la corrente d'idrogeno secco; aggiunsi poscia la dicanfora e soltanto quando tutta l'aria fu scacciata dall' idrogeno incominciai a riscaldare, continuando a far passare idrogeno sempre, sino a che non decomposi con acqua il miscuglio formatosi. La reazione si compì come nel caso precedente; tenni a ricadere soltanto per tre oro. Il processo di separazione e di identificazione delle sostanze ottenute fu identico del tutto a quello descritto precedentemente. Ottenni soltanto canfora (e borneolo) e dicanfora senza alcuna traccia nè di dicanfanessandione nè di acidi.

Azione del sodio sul dicanfanessandione.

Operai come nella prima esperienza e con le stesse quantità di reagenti (2 at. di sodio e 1 mol. di dicanfanessandione), lasciando libero l'accesso dell' aria. Del sodio usato non rimase che qualche globuletto. Usando il solito metodo di separazione e identificazione ricavai da gr. 10 di dicanfanessandione gr. 4 di dicanfora, gr. 3 di dicanfanessandione inalterato e gr. 1,50 del miscuglio degli acidi. Non riuscii a constatare la formazione di canfora.

Azione del sodio sul dicanfenessadienperossido.

La reazione si compie come nel caso precedente; trattando con acqua i prodotti dell'azione del sodio si ottengono ugualmente dicanfora, dicanfanessandione e il miscuglio degli acidi. Non riuscii a constatare tracce di dicanfenessadienperossido inalterato.

Roma. Istituto di Chimica generale dell'Università, settembre, 1896.

Azione del sodio sulla canfora;

nota di G. ODDO.

(*Giunta il 1 ottobre 1896*).

Nei due lavori precedenti ho dimostrato che per l'azione del sodio e successivamente dell'acqua sulla bromocanfora, usando come solvente il toluene, avvengono le seguenti trasformazioni :

$$C_7H_{13}\begin{array}{l}\diagup CHBr\\ \quad\;|\\ \quad CO\\ \quad\;|\\ \diagdown CH\end{array} \longrightarrow C_7H_{13}\begin{array}{l}\diagup CH - HC \diagdown\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \quad CO \quad OC\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \diagdown CH \quad HC \diagup\end{array} C_7H_{13} \longrightarrow$$

bromocanfora — dicanfora

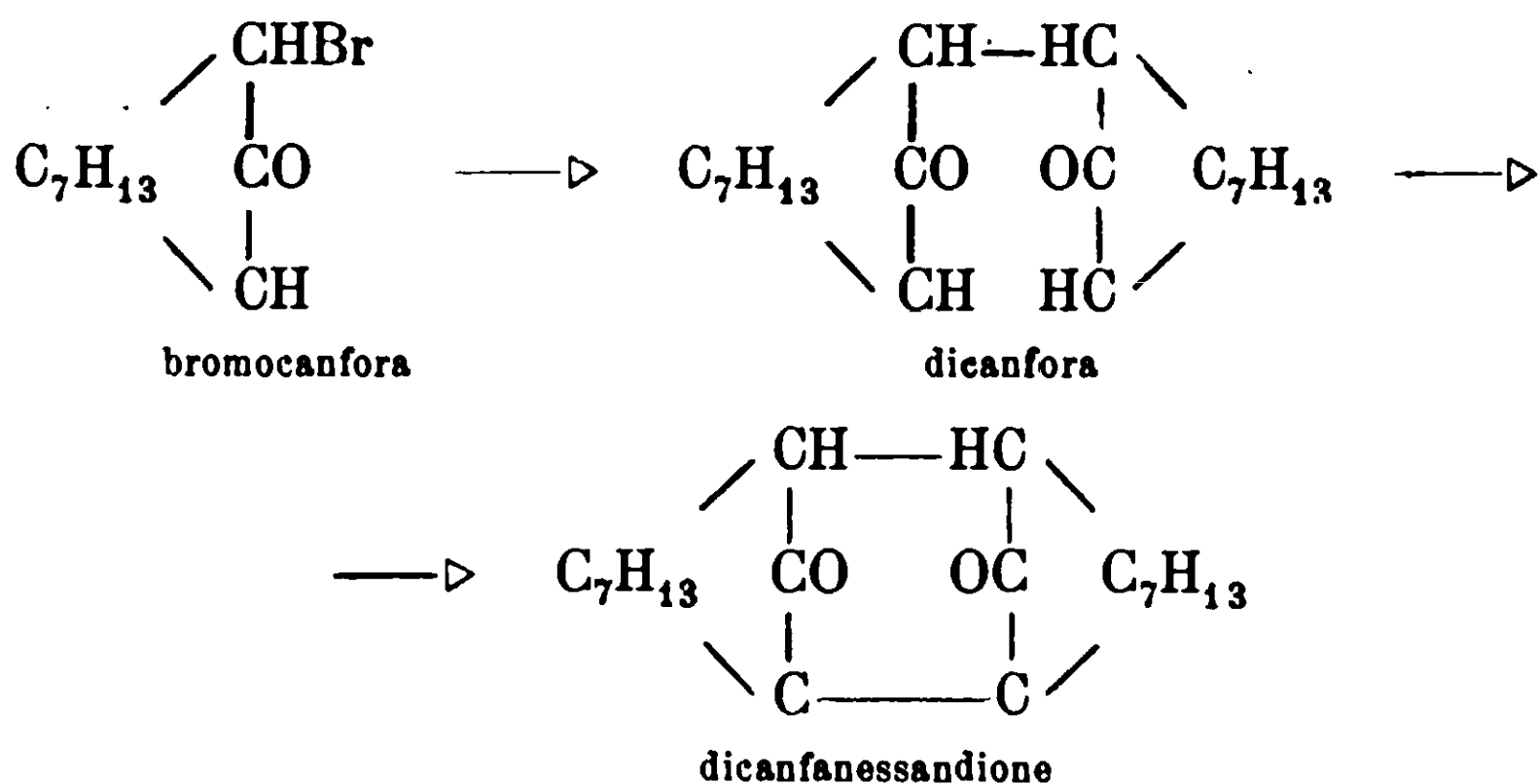
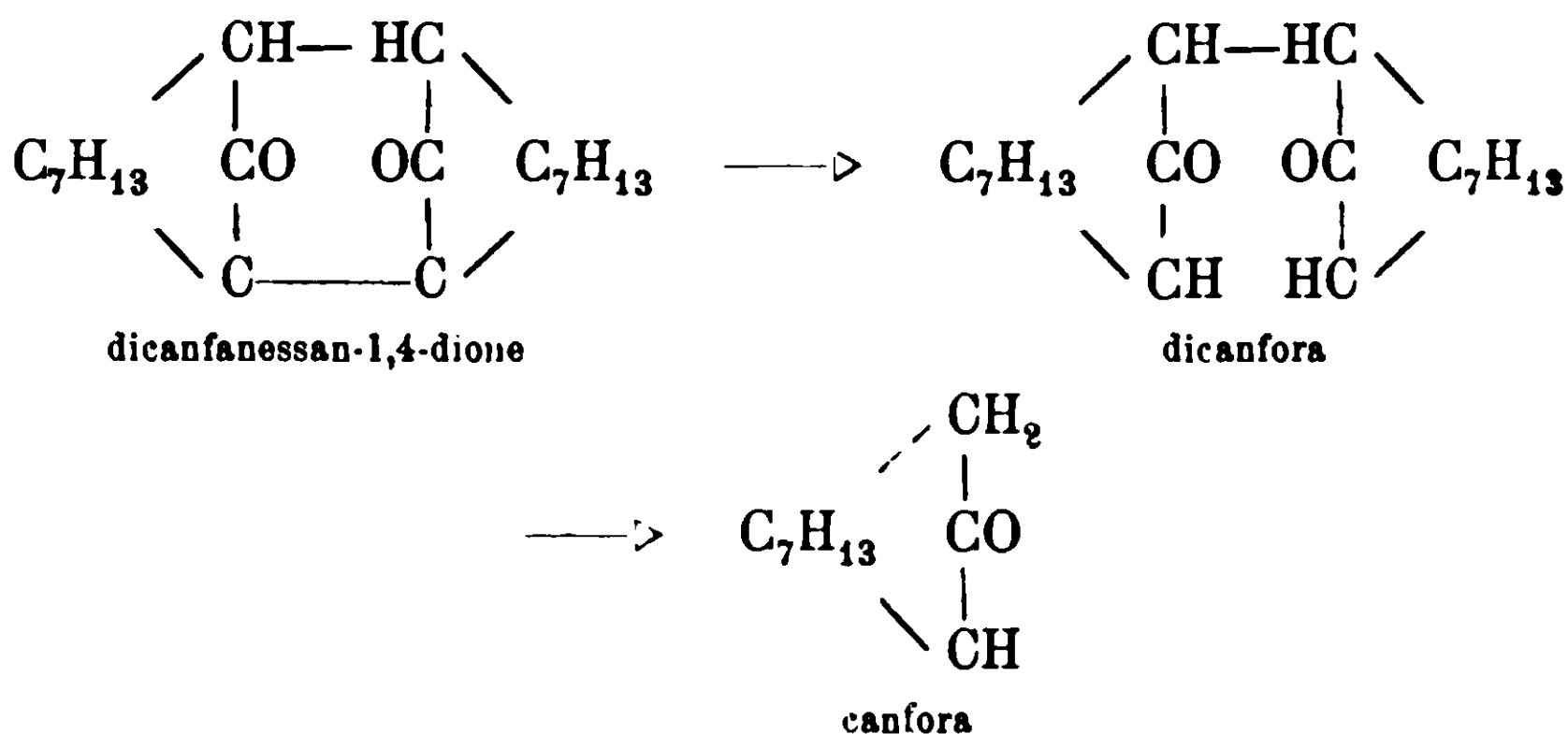
$$\longrightarrow C_7H_{13}\begin{array}{l}\diagup CH - HC \diagdown\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \quad CO \quad OC\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \diagdown C \;-\!-\; C \diagup\end{array} C_7H_{13}$$

dicanfanessandione

e viceversa

$$C_7H_{13}\begin{array}{l}\diagup CH - HC \diagdown\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \quad CO \quad OC\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \diagdown C \;-\!-\; C \diagup\end{array} C_7H_{13} \longrightarrow C_7H_{13}\begin{array}{l}\diagup CH - HC \diagdown\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \quad CO \quad OC\\ \quad\;|\qquad\;\;|\\ \diagdown CH \quad HC \diagup\end{array} C_7H_{13}$$

dicanfanessan-1,4-dione — dicanfora

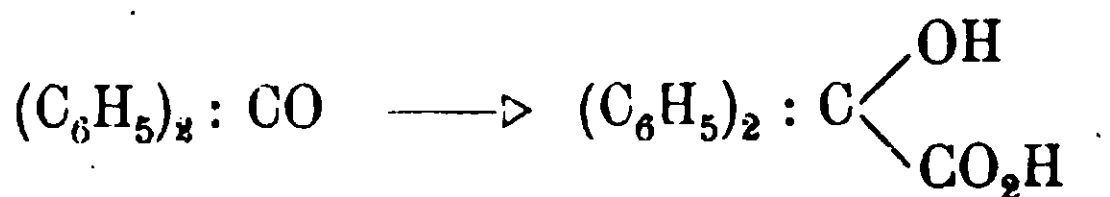
$$\longrightarrow C_7H_{13}\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \quad\;|\\ \quad CO\\ \quad\;|\\ \diagdown CH\end{array}$$

canfora

Per completare il ciclo di queste trasformazioni restava a dimostrare se anche la canfora, come ciascuno dei singoli termini sopra riportati, era suscettibile di fornire per l'azione del sodio la serie dei composti del gruppo della dicanfora da me scoperto.

Questa ipotesi veniva fondata sui seguenti due fatti :

Il sodio agisce su alcuni chetoni dando anche composti bisodici.

Basta citare il benzofenone che per l' azione successiva del sodio, dell'anidride carbonica e dell'acqua fornisce acido benzilico:

$$(C_6H_5)_2 : CO \longrightarrow (C_6H_5)_2 : C\begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases}$$

e il mentone, studiato da Brühl [1], che dà un acido mentondicarbonico:

$$C_{10}H_{18}O \longrightarrow C_{10}H_{16}O(CO_2H)_2 .$$

Per la canfora mentre Baubigny [2], che fu il primo a studiarvi l'azione del sodio, credette che si formino esclusivamente i composti monosodici della canfora e del borneolo, secondo l'equazione:

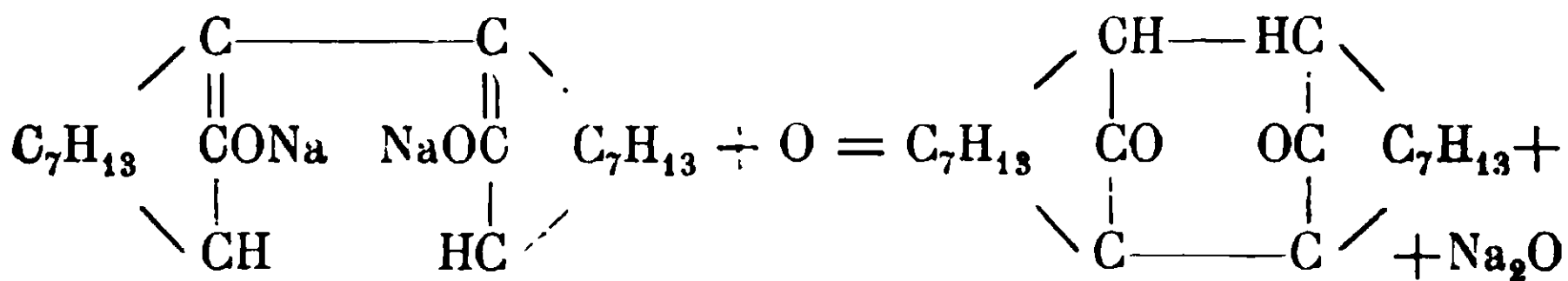
$$\underset{\text{canfora}}{2C_{10}H_{16}O} + 2Na = \underset{\text{sodiocanfora}}{C_{10}H_{15}ONa} + \underset{\text{sodioborneol}}{C_{10}H_{17}ONa}$$

Brühl [3], avendo ottenuto nell'analisi della etilcanfora, preparata dalla sodiocanfora, un piccolo eccesso di carbonio e di idrogeno, ritenne che ciò doveva attribuirsi alla presenza di piccola quantità di dietilcanfora, che contemporaneamente si era formata e credette perciò molto probabile che la canfora in determinate condizioni potesse combinarsi anche con due atomi di sodio:

$$3C_{10}H_{16}O + 4Na = C_{10}H_{14}ONa_2 + 2C_{10}H_{17}ONa.$$

Nessuna prova diretta potè fornire però di questa sua ipotesi.

L'altro fatto che mi condusse a questa ricerca è quello da me descritto nella memoria precedente che cioè il sodiocomposto della dicanfora si lascia facilmente ossidare dall' ossigeno dell' aria per dare dicanfanessandione

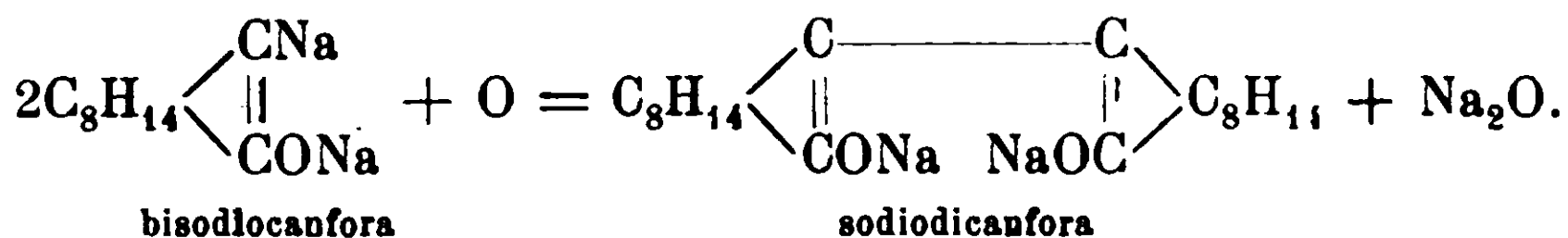
$$C_7H_{13}\begin{cases} C \text{———} C \\ \;\| \qquad\quad \| \\ CONa \;\; NaOC \\ \;| \qquad\quad | \\ CH \qquad HC \end{cases} C_7H_{13} + O = C_7H_{13}\begin{cases} CH\text{—}HC \\ \;| \qquad | \\ CO \quad OC \\ \;| \qquad | \\ C\text{———}C \end{cases} C_7H_{13} + Na_2O$$

(1) Ber. 1891, 3396.

(2) Ann. chim. phys., [4] 19, 121, 1870.

(3) Ber. 1891, 3384 e segg.

Se fosso stata esatta quindi l'ipotesi del Brühl della formazione di un composto bisodico della canfora, avrei dovuto ottenere, assieme alla sodiocanfora e al sodioborneolo, i composti del gruppo della dicanfora

$$2C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNa\\ \|\\ CONa\end{array}\right. + O = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\text{———}C\\ \| \qquad\quad \|\\ CONa \quad NaOC\end{array}\right\rangle C_8H_{14} + Na_2O.$$

bisodiocanfora — sodiodicanfora

L'esperienza ha confermato pienamente le mie previsioni. Operando nel modo descritto da Baubigny ([1]) ho ottenuto infatti tutti i composti del gruppo della dicanfora da me scoperti, e così si ha la prima prova sperimentale della formazione del composto bisodico della canfora.

Disciolsi gr. 100 di canfora in gr. 300 di toluene anidro, vi aggiunsi gr. 15 di sodio tagliato in fili sottili e riscaldai a bagno d'olio. La reazione appena incominciata diventa subito energica e se la canna del refrigerante non è molto larga si può aver perdita di solvente. Dura così per qualche minuto. Quando incominciò a ricadere lentamente aggiunsi altri gr. 10 di sodio tagliato in fili e feci ricadere per otto ore circa. Dopo raffreddamento decantai per separare i sodiocomposti da un po' di sodio rimasto inalterato, che lavai con toluene. Decomposi agitando due volte con circa la metà di volume di acqua e distillai in corrente di vapore acqueo la soluzione toluica e le due acque di lavaggio.

Dalla toluica, dopo avere scacciato il toluene e tutta la canfora e il borneolo, rimase nel pallone una massa gialla di aspetto cristallino. La cristallizzai dopo averla fatta asciugare dal miscuglio di ligroina e benzina 4 : 1. Le prime due porzioni fornirono una sostanza gialla citrina, cristallizzata in aghi p. f. 192-3° ed era dicanfanessandione. Per ulteriore conferma la trattai con idrazina e ottenni la dicanfanessanazina p. f. 200-201°, e il suo jodometilato p. f. 197-200°.

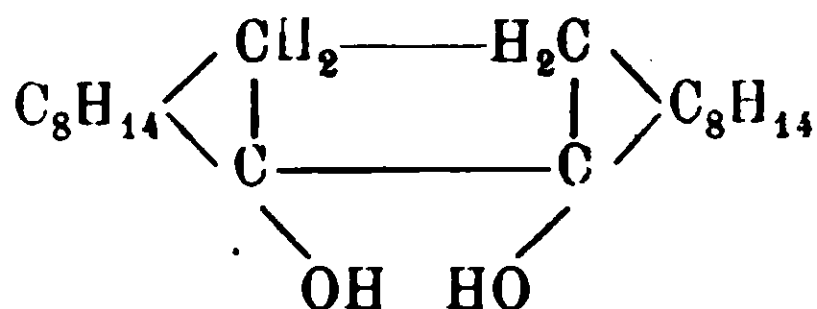
Le acque madri della sostanza gialla furono evaporate a secco e il residuo cristallizzato una volta da acido acetico e una volta da ligroina diede una sostanza bianca p. f. 165° che era dicanfora.

([1]) L. c.

Le due acque di lavaggio filtrate e acidificate diedero precipitato bianco voluminoso, nel quale, usando il metodo che ho descritto nella memoria precedente, arrivai a riconoscere la presenza dell'acido canfanoncanfanoico, dell' acido β-dicanfandioico e dell' anidride dell'acido α-dicanfandioico.

Il rendimento però è scarso: da gr. 100 di canfora si ottiene circa gr. 4 di miscuglio di dicanfora e dicanfanessandione e circa gr. 2 del miscuglio degli acidi.

Mentre, come ho dimostrato, in soluzione nel toluene si ottengono come prodotti secondarii nell' azione del sodio sulla canfora i composti del gruppo della dicanfora, in soluzione nell' etere si ottiene invece l'αα-dicanfandiol

$$
C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \text{———} H_2C \\ \;| \qquad\qquad\quad | \\ C \text{————} C \\ \;\backslash \qquad\quad / \\ \;\; OH \quad HO \end{array}\right\rangle C_8H_{14}
$$

o canfopinacone e anch' esso con rendimento che non supera il 5-6 %.

La formazione di questo corpo fu constatata da Beckmann, che lo ha poi studiato (¹). Anch'io l'ottenni parecchio tempo addietro, preparando l'acido canfocarbonico col metodo di Brühi (²), facendo cioè agire la corrente di anidride carbonica sulla canfora disciolta in etere assoluto in presenza di sodio tagliato in fili sottilissimi.

Trattando poi con acqua la massa formatasi, il residuo della soluzione eterea distillato a vapor d'acqua fornisce prima canfora e resta in fine una sostanza bianca di aspetto simile, la quale però è pochissimo volatile. Cristallizza bene dall' alcool e fonde come quello ottenuto da Beckmann a 156°.

Mi limito soltanto a notare che l'αα-dicanfandiol si lascia difficilmente intaccare dal sodio. Io ne sciolsi gr. 10 in cc. 70 di toluene, vi aggiunsi gr. 1,50 di sodio in fili sottili e lasciai bollire

(¹) Ber. **22**, 912 e **22**, 2848: Ann. d. ch. **292**, 1.
(²) Gazz. chim. ital. 1893, 74, voi. I.

a ricadere per cinque ore, per cercare di ottenere la scissione in canfora, non ancora dimostrata da Beckmann.

Quasi tutto il sodio rimase inalterato, le acque di lavaggio acidificate diedero uno scarso intorbidamento, e dalla soluzione toluica, scacciato a vapor d'acqua il solvente, rimase una sostanza bianca che cristallizzata dall' alcool fuse a 156°. Questa grande inerzia segna una notevole differenza tra i composti in cui il legame tra due molecole di canfora si stabilisce nel posto αα e i due ossigeni stanno in posizione 1 : 2, e quelli della serie dicanforica in cui il legame è nel posto ββ e i due ossigeni stanno in posizione 1 : 4.

Roma. Istituto Chimico dell'Università, settembre, 1896.

Per la teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua.

II. Acetone;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 3 ottobre 1896*).

Quanto più si vanno estendendo gli studi sulla teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall' acqua tanto più si osserva che non sempre la teoria si può applicare intera fino alle sue ultime conseguenze come si è fatto per le soluzioni acquose.

Ora risulta un disaccordo fra il grado di dissociazione trovato per mezzo della conducibilità elettrica e quello dedotto dall'innalzamento del punto d'ebullizione o dall' abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni; ora si ha un invertimento dell'ordine di grandezza della conducibilità degli stessi elettroliti in solventi diversi dall' acqua in confronto dei valori che si hanno nell'acqua stessa, cosicchè una sostanza si trova ad essere fortemente conduttrice in acqua mentre non lo è quasi affatto in altri solventi, come per esempio nell' alcool metilico o nell'acetone; ora si trova che la velocità di reazione in solventi diversi dall' acqua non è proporzionale all' energia degli acidi o delle basi misurata con la dissociazione elettrolitica in soluzione acquosa.

Questi fatti si è cercato di accordarli con la teoria generale facendo delle ipotesi speciali ad ogni caso. Sia ammettendo che la dissociazione completa dell' elettrolite in soluzione nei solventi organici che presentavano l' eccezione non fosse data dal valore limite che si otteneva col solito processo di estrapolazione ; sia supponendo la formazione di aggregati molecolari ; sia facendo l'ipotesi che la velocità di migrazione di un jone fosse diversa in alcuni casi a seconda del sale del quale faceva parte ; sia supponendo reazioni speciali tra solvente e sostanza sciolta o tra l'acqua che in tracce può contenere il solvente stesso.

Da qualche tempo io mi occupo della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua. Ho incominciato con lo studio dell' accelerazione causata dai solventi nella formazione dell' joduro di trietilsolfina [1]. Dopo ho studiato la capacità di questi solventi stessi nel dissociare elettroliticamente l' joduro di trietilsolfina [2] osservando come questa capacità fosse posseduta in grado molto diverso, non solo, ma che per qualcuno fra essi, come per l'*alcool metilico* e per l'*acetone*, si avesse una conducibilità limite superiore a quella ottenuta in soluzione acquosa. Ho intrapreso allora uno studio sistematico abbastanza esteso sull'alcool metilico come solvente di una numerosa serie di elettroliti [3]. Questa memoria inviata alla Direzione della Gazzetta chimica nel 1895, come risulta dalla data appostavi dalla direzione stessa, venne pubblicata nel fascicolo del Marzo 1896 e fu riassunta nel Chemiches central-Blatt Bd I, N. 23, 3 Giugno ; nel Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft del 22 GiugnoN. 10, pag. 491 Malgrado ciò essa rimase completamente ignorata fino all' Ottobre del passato anno dai signori N. Zelinsky e S. Krapiwin, i quali, appunto nel fascicolo di quel mese dello Zeitschrift für Physikalische Chemie vol. XXI, Heft I, pag. 35 , pubblicarono un lavoro sullo stato elettrolitico delle soluzioni di alcuni sali e acidi nell' alcool metilico, rifacendo

(1) " Azione dei solventi neutri sulla velocità di formazione dell'joduro di trietilsolfina ". Gazz. chim. ital. vol. XXIV, I, anno 1894, pag. 180.

(2) " Dissociazione elettrolitica e legge della diluizione nei solventi organici ". Gazzetta chim. ital. vol. XXIV, II, anno 1894, pag. 504.

(3) " Per la teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua. I Alcool metilico ". Gazz. chim. ital. vol. XXVI, I, anno 1896, pag. 119.

una parte delle mie esperienze, con risultati non diversi, e senza citarmi.

Ho cercato col presente lavoro di fare per l'acetone quanto avevo fatto per l'alcool metilico; però, in causa della insolubilità di molti elettroliti in questo solvente, non si possono fare tutti i confronti desiderati.

Sulla conducibilità elettrica di alcuni sali in acetone, oltre ad alcune determinazioni di C. Cattaneo ([1]), venne recentemente pubblicato un lavoro da St. v. Laszczynski ([2]). L'autore ha studiato la conducibilità di JK, ClLi, CSNK—SCyNa—CSNNH$_4$, Cl$_2$Hg, NO$_3$Ag in acetone ed ha trovato che queste soluzioni sono in generale più cattive conduttrici dell'elettricità che non le soluzioni degli stessi elettroliti in acqua. La resistenza cresce con la diluizione, cosicchè il valore limite della conducibilità molecolare non si lascia determinare; per l'joduro potassico, calcolandolo in base alle possibili determinazioni, viene a trovarsi fra 160-170, per il SCNNa inferiore a 200. Sempre secondo l'autore, in consonanza alle idee di Ostwald la diversità della conducibilità molecolare dipende dall'attrito interno più piccolo per l'acetone che per l'acqua.

Su questo argomento però, in una rettifica pubblicata successivamente, l'autore fa alcune riserve non potendosi paragonare l'attrito interno delle molecole del liquido solvente con l'attrito tra le molecole o joni della sostanza disciolta con quelle del solvente. Lo stesso autore ha anche fatto l'elettrolisi dell'joduro potassico in acetone ([3]) ottenendo all'anodo dell'jodio e al catodo un gas; ha fatto pure l'elettrolisi del ClLi nello stesso solvente usando una corrente di 100 Volta e sembra che abbia ottenuto il litio al catodo.

A proposito di queste ricerche di Laszczynski debbo osservare che sin dall'Ottobre 1894 nel mio lavoro già citato " Dissociazione elettrolitica e legge ecc. ([4]) „ avevo fatto per l'joduro di trietilsolfina l'osservazione che il signor St. Laszczynski fece nel Maggio 1895 per l'joduro potassico e che, cioè, certi sali nell'acetone conducevano più che nell'acqua.

([1]) Rend. R. Acc. dei Lincei (5) 4°, 2° sem. 1895, pag. 63-73.
([2]) Zeitschrift für Elektrotecnik und Elektrochemie. Anno 1895, 55.
([3]) „ „ „ „ „ „ 1895, 57.
([4]) Gazz. chim. ital. vol. XXIV, I, 1894.

Nel lavoro citato a pag. 521 dicevo: " Innanzi tutto ci si pre-
" senta un fatto assai strano e mai osservato fino ad ora che cioè
" nell' alcool metilico e nell'acetone, per le soluzioni più diluite, si
" ha una conducibilità maggiore che in soluzione acquosa, mentre
" per le concentrazioni più forti si ha il contrario: per l'acetone
" già per $v=256$ si ha un valore maggiore che per l'acqua, mentre
" per l'alcool metilico comincia appena a $v=512$ " e trovavo che
l'joduro di trietilsolfina aveva un valore limite di 167.

A pag. 534 dello stesso lavoro, accennando poi alle relazioni esistenti tra i coefficienti d'attrito interno e la conducibilità, aggiungevo " non vi è dubbio che vi è una perfetta correlazione fra i
" valori limiti della conducibilità molecolare ed i coefficienti d'at-
" trito interno e le costanti dielettriche dei solventi . . . . . " in
ultimo poichè, Schlamp aveva fatto notare come esistesse una relazione quantitativa fra i valori di $\mu\infty$ ed i coefficienti d' attrito interno, continuavo così " una simile relazione quantitativa non si
" verifica affatto nel caso mio, giacchè pel solito i rapporti di con-
" ducibilità sono assai maggiori dei rapporti inversi dei coefficienti
" d'attrito ".

Conchiudevo poi il mio lavoro: " Mi propongo di seguitare ed
" estendere queste ricerche ".

Il seguito appunto di questo lavoro fu consegnato nel Settembre 1895 in una lunga memoria che fu pubblicata nel Marzo 1896 [1] e alla quale ho già accennato.

In questa memoria ritornando sopra l'argomento a pag. 134 dicevo quanto segue: " Non esiste un rapporto costante tra la con-
" ducibilità degli elettroliti in soluzione nell' alcool metilico e in
" soluzione acquosa; però vi sono dei casi in cui questi valori sono
" uguali e maggiori. Resta così confermato il fatto, per la prima
" volta da me osservato e descritto nella mia precedente memoria,
" che vi sono sostanze che a parità di diluizione conducono egual-
" mente e meglio in soluzione metilica che in soluzione acquosa.
" Difficilmente le anomalie si possono spiegare ammettendo spe-
" ciali decomposizioni della sostanza disciolta o reazioni tra questa
" e il solvente. Se i valori limiti sono esatti, diversa deve essere

[1] Gazz. chim. ital. vol. XXVI, I, pag. 119.

" la velocità di migrazione di uno stesso jone in uno stesso sol-
" vente a seconda del sale del quale fa parte ".

Ho voluto esporre un po' ampiamente lo stato della questione non tanto per il fatto che il signor Laszczynski arrivando, dopo di me, a risultati simili ai miei non abbia sentito il dovere di citarmi, ma per dimostrare como il presente lavoro non invada il campo d'altri, ma sia la naturale conseguenza di premesse anteriori e di un piano di studio bene stabilito sopra questo argomento.

E che tale fosse lo prova il fatto che, avendo io per il primo osservato le eccezioni sopra accennate per l'alcool metilico e l'acetone, avevo cercato nella memoria successiva di mettere in rilievo l'analogia con l'acqua del primo di questi solventi e l'influenza della sua costituzione chimica sul suo comportamento (vedi memoria citata, pag. 123, pag. 183) e intitolavo la memoria *Per la dissozione ecc. I Alcool metilico*, perchè naturalmente alla *II Acetone* stavo lavorando.

Lo studio poi dell'acetone mi si imponeva anche perchè, mancando a questa sostanza il gruppo ossidrilico, scompariva la grande analogia con l'acqua che esisteva per l'alcool metilico.

L'acetone, del quale mi sono servito, era purissimo, purificato col bisolfito bolliva a 56^0,3 alla pressione di761,4 mm. a 5^0; era stato seccato sopra il solfato di rame, sopra piccola quantità di ossido di bario, separandolo prima della distillazione per evitare la formazione di prodotti di condensazione per eliminazione di acqua dall'acetone stesso. Mi sono poi accertato che questi prodotti non si erano formati aggiungendo acqua a una porzione dell'acetone, perchè, come è noto, questa si intorbida nel caso di presenza di ossido di mesitile, forone ecc.

Il processo di diluizione, il metodo impiegato per le misure di conducibilità elettrica, il calcolo e il significato dei simboli è perfettamente quello usato nelle mie memorie precedenti. Dalla conducibilità trovata veniva sottratta la conducibilità propria del solvente la quale veniva determinata volta per volta che si facevano le varie serie di diluizioni. I valori trovati per la conducibilità propria del solvente variarono fra μ=0,00066; μ=0,0009; μ=0,0010. La temperatura delle esperienze era 25^0.

Assieme ai valori da me trovati riporterò quelli di Laszcynski

che tolgo dalla citata memoria avvertendo che essi si riferiscono alla temperatura di 18°.

Cloruro di litio.

	I.		II.		Valori trovati da Laszczynski		
v	μ_v	diff.	v	μ_v	v	μ_v	diff.
32	6,08						
		2,69			12,44	4,58	
64	8,77						2,03
		3,30			24,88	6,61	
128	12,07						2,79
		3,99	180,08	18,63	49,76	9,40	
256	17,06						3,50
		6,16	360,16	21,96	99,52	12,9	
512	23,22						
		10,20	720,32	27,03			
024	33,42						

Soluzione acquosa $\mu\infty = 110$
Soluzione in alcool metilico $\mu\infty = 77,3$

Joduro di potassio.

				Valori di Laszczynski		
v	μ_v	diff.	m	v	v	diff.
128	115,49		0,758	144,7	109,95	
		15,03				11,08
256	130,52		0,850	289,4	120,4	
		10,56				15,08
512	141,08		0,920	578,8	136,2	
		8,47				9,6
1024	149,55		0,975	1157,6	145,8	
		4,05				7,4
2048	153,60			2315,2	153,2	
4096	153,11					
∞	153,6					

Soluzione acquosa $\mu\infty = 142,6$
" metilica $\mu\infty = 97,63$

Debbo osservare che il contatto delle soluzioni più concentrate contenenti joduri con gli elettrodi platinati mette in libertà jodio, il quale colora la soluzione. Questa azione del nero di platino si mostra più evidente in soluzione acetonica e per gli joduri organici. Sto ora studiando l'influenza di questo fatto sopra i valori trovati.

Joduro sodico.

v	μ_v	diff.	m
256	126,30		0,818
		7,22	
512	133,52		0,954
		6,33	
1024	139,85		
2048	128,48		
∞	139,85		

Soluzione acquosa $\mu\infty = 121,4$
 " metilica $\mu\infty = 89,77$

Joduro ammonico.

v	μ_v	diff.	m
128	67,32		0,494
		18,15	
256	85,47		0,628
		18,59	
512	104,06		0,765
		16,71	
1024	120,77		0,888
		16,24	
2048	136,01		
∞	152,5		

Soluzione acquosa $\mu\infty = 142,6$
 " metilica $\mu\infty = 105,25$

Joduro di tetrametilammonio.

v	μ_v
1346	115,66
2692	119,76

Soluzione acquosa $\mu\infty = 115,6$
 " metilica $\mu\infty = 115,3$

Joduro di tetraetilammonio

v	μ_v	diff.
128	76,62	
		13,26
256	89,88	
		10,44
512	101,32	
		12,67
1024	113,99	
2048	111,04	

Soluzione acquosa $\mu\infty = 199,2$
" metilica $\mu\infty = 91,13$

Joduro di trimetilsolfina.

v	μ_v	diff.
256	88,45	
		16,35
512	103,78	
		6,09
1024	109,87	
		8,62
2048	117,49	

Soluzione acquosa $\mu\infty = 119,3$
" metilica $\mu\infty = 116,68$

Joduro di trietilsolfina (¹).

v	μ_v	diff.	m
16	44,19		0,276
		13,04	
32	59,23		0,355
		14,17	
64	73,40		0,439
		18,27	
128	91,67		0,549
		17,76	
256	108,43		0,649
		20,58	
512	128,01		0,766
∞	167		

Soluzione acquosa $\mu\infty = 107,6$
" metilica $\mu\infty = 112,53$

(¹) Tolto dal mio precedente lavoro, Gazz. chim. ital. 1893, XXIV, II, 1894.

Acido cloridrico.

v	μ_v	diff.
7,944	1,29	
		0,03
15,888	1,32	
		0,37
31,776	1,69	
		0,62
63,552	2,21	

Soluzione acquosa $\mu \infty = 395,2$
„ metilica $\mu \infty = 133,08$

Acido tricloroacetico.

v	μ_v	diff.
3,316	0,0578	
		0,2008
23,246	0,2586	
		0,2604
46,482	0,4190	

Soluzione acquosa $\mu \infty = 358$
„ metilica $\mu \infty = 121,48$

Veramente il valore di $\mu \infty$ delle soluzioni di acido tricloroacetico nell'alcool metilico è stato dedotto dal suo sale sodico perchè l'aumento delle conducibilità con la diluizione, senza arrivare ai piccolissimi valori sopra esposti, è sempre molto piccolo come appare dai seguenti numeri:

v	μ_v
10,47	2,68
20,94	3,74
41,88	5,15
83,76	7,14

Dall'esame dei risultati ottenuti appare che soltanto per gli joduri di potassio e di sodio si raggiunge sperimentalmente il valore limite della conducibilità molecolare, per l'joduro ammonico ci sarebbe una certa tendenza, la quale permette un calcolo di questo valore, mentre per le altre sostanze mancherebbe la tendenza al limite. Infatti si vede che le differenze fra le conducibilità molecolari per due diluizioni successive, invece che diminuire con l'aumentare della diluizione, vanno aumentando.

Questo fatto, già noto per l'joduro di trietilsolfina, come dissi precedentemente, si ripete qui per il cloruro di litio e per diverse sostanze esaminate da Laszczynski; riporto qui sotto le determinazioni rammentando che sono fatte a 18°.

Solfocianato sodico			Cloruro mercurico			Nitrato d'argento		
v	μ_v	diff.	v	μ_v	diff.	v	μ_v	diff.
6,25	26,8		2,26	0,075		143,9	13,3	
		7,7			0,075			1,4
12,5	34,5		4,52	0,149		287,8	14,7	
		10,1			0,130			1,8
25,0	44,6		9,04	0,279		575,6	16,5	
		10,6			0,197			
50,0	55,2		18,01	0,476				
		13,8			0,258			
100,0	69,0		36,16	0,734				
		15,4						
200,0	84,4							
810,0	117,5							
		15,4						
1620,0	132,9							
		22,2						
3240,0	155,1							
		23,8						
6480,0	178,9							

Oltre a ciò è notevole che gli aumenti delle conducibilità molecolari con la diluizione sono sempre molto più elevati nell'acetone in confronto di quelli che si hanno in altri solventi.

Anche per gli elettroliti che danno sperimentalmente il valore limite, o che vi hanno tendenza, in soluzione acetonica si hanno sempre differenze così elevate fra due conducibilità successive che, adottando il criterio che si usa per le soluzioni acquose, non si potrebbe prevedere di essere prossimi al valore limite.

Per dare un'idea di ciò esporrò qui sotto dette differenze fra le conducibilità molecolari di due soluzioni successive per l'joduro potassico e per l'joduro sodico, tanto in soluzione acquosa come in soluzione nell'alcool metilico e nell'acetone.

	Acqua		Alcool metilico		Acetone	
	JK	JNa	JK	JNa	JK	JNa
$\mu_{64} - \mu_{32}$	3,6	3,6	5,17	4,36	—	—
$\mu_{128} - \mu_{64}$	3,3	3,0	4,72	4,20	—	—
$\mu_{256} - \mu_{128}$	3,6	2,9	3,11	2,59	15,03	—
$\mu_{512} - \mu_{256}$	1,6	2,7	2,60	2,25	10,56	7,22
$\mu_{1024} - \mu_{512}$	1,1	1,2	3,25	1,92	8,47	6,33
$\mu_{\infty} - \mu_{1024}$	1,8	2,3	3,72	5,70	4,05	0

La conseguenza di questo comportamento sarebbe dunque che i valori di μ_{∞} calcolati con i soliti metodi oscilleranno in limiti molto più larghi di quelli che si hanno per gli altri solventi che non presentano questo fenomeno.

A lato poi di questi valori elevati delle conducibilità molecolari si osservano nelle soluzioni acetoniche esaminate dei valori piccolissimi e tali da rientrare talvolta nei limiti degli errori d'osservazione. E questi valori appartengono alle soluzioni di acidi forti, come l'acido cloridrico o l'acido tricloroacetico, i quali in soluzione acquosa danno i valori più elevati. Questo fatto ha una notevole importanza per dimostrare una volta di più l'influenza del solvente sulla conducibilità elettrica e per conseguenza sulla jonizzazione.

La spiegazione di questo speciale comportamento va forse ricercata nella grande facilità con la quale l'acetone perde acqua per dare prodotti di condensazione. Difatti l'acido cloridrico, l'acido tricloroacetico e anche il cloruro di litio, che senza essere quasi privo di conducibilità, ha pure valori assai piccoli in confronto di quelli degli altri sali, sono sostanze fortemente igroscopiche e disidratanti.

L'acetone in contatto con l'acido cloridrico secco dà, come è noto, ossido di mesitile, forone ecc., mentre elimina acqua; è difficile prevedere quale possa essere l'intimo meccanismo di queste reazioni e quanta parte abbiano nella mancata jonizzazione dell'acido cloridrico.

Il cloruro di litio sostanza essa pure fortemente igroscopica, si

combina con l'acetone per formare il composto $LiCl + C_3H_6O$; non è dunque impossibile pensare che queste reazioni influiscano sopra l'jonizzazione.

Sono noti anche per altri solventi fenomeni di impedita dissociazione; per esempio: l'acido cloridrico in soluzione acetica e formica [1] si polimerizza invece di dissociarsi: l'acido tricloroacetico pure in soluzione formica non ha quasi conducibilità elettrica; e in soluzione metilica, mentre il valore limite dedotto dal suo sale sodico è 121, la sua conducibilità molecolare a $v=1350$ è $\mu_v = 25,48$.

La spiegazione di questo comportamento dei solventi ben difficilmente si può, nello stato attuale delle nostre conoscenze, far risalire ad una causa generale unica che non sarebbe difficile immaginare.

Infatti, si potrebbe supporre che questa mancata jonizzazione dipendesse da combinazioni della sostanza disciolta col solvente, tale da aversi così una combinazione labile non elettrolite. Questa ipotesi riceverebbe conferma dal fatto che realmente di combinazioni se ne formano come per esempio $ClLi + C_3H_6O$ ecc., però queste sono stabili e niente ci autorizza a crederle non elettroliti; anzi, sull'esempio del comportamento dei sali con acqua di cristallizzazione in soluzione acquosa, si potrebbe prevedere che queste non impedirebbero ai sali di manifestarsi degli energici elettroliti.

Si potrebbe anche supporre, poichè le sostanze finora osservate delle quali vien impedita la dissociazione elettrolitica sono igroscopiche, che fosse l'acqua, la quale contraesse combinazione con le sostanze disciolte, formando degli aggregati molecolari non ulteriormente dissociabili dal solvente. La presenza dell'acqua, o già esistente nei solventi in piccole tracce malgrado i disidratanti, o formatasi a spese dei solventi stessi, non sarebbe difficile ammetterla.

Però l'ipotesi non spiegherebbe perchè l'acido cloridrico abbia nell'alcool metilico una conducibilità abbastanza elevata, mentre l'acido tricloroacetico nello stesso solvente l'ha abbastanza piccola pur essendo l'azione disidratante più energica per il primo che per il secondo. Oltre a ciò non c'è per ora alcun dato per ammettere che la formazione di idrati abbia questa influenza.

[1] Gazz. chim. ital. (U. Zanninovich) vol. XXVI, I, pag. 311.

In questi comportamenti dei solventi verso la sostanza disciolta quello dell'acetone ci dà modo di porre in rilievo alcuni fatti importanti.

La misura della dissociazione per mezzo della conducibilità elettrica dipende da due fattori fra loro intimamente legati, ma essenzialmente diversi. Da una parte l'azione jonizzatrice del solvente che dissocia gli aggregati molecolari complessi in aggruppamenti di molecole meno complicate, in molecole semplici e in joni; dall'altra la proprietà del solvente di lasciarsi attraversare da questi joni con una certa velocità, la quale ci serve di misura del numero di essi e conseguentemente della frazione dissociata. Quest' ultima proprietà dipende dall'attrito, che non deve naturalmente confondersi con l'attrito interno del solvente, che è una quantità costante perchè proviene dall'attrito delle molecole del solvente fra di loro, mentre l'attrito, che, per intenderci dirò elettrolitico, sarebbe l'attrito fra le molecole del solvente e gli joni.

Fino a che ci si è limitati allo studio delle soluzioni acquose si poteva anche ammettere che questi fattori procedessero paralleli in modo che a un grande potere jonizzante corrispondesse un piccolo attrito, cioè una grande facilità nel solvente di lasciarsi attraversare dagli joni; cosicchè, essendo costante per ogni solvente il rapporto fra questi due fattori, con un solo valore si potesse avere l'andamento del fenomeno. Però, quanto più si procede nello studio delle relazioni fra i diversi solventi e gli elettroliti che vi stanno disciolti, occorre fare fra i due fattori una ben netta distinzione e farne possibilmente una misura separata.

Fra i solventi che si staccano più nel loro comportamento da quello dell' acqua e che ci offrono un bell' esempio di diversità di rapporto fra i due fattori sopra accennati, vi è appunto l'acetone.

Questo solvente infatti si comporta come se avesse un piccolo potere jonizzante e un piccolo attrito elettrolitico in modo da permettere agli joni, una volta formati, una grande velocità di migrazione attraverso di esso.

Che l'acetone abbia un piccolo potere jonizzante lo si vede dal fatto che diverse sostanze sciolte in questo solvente non hanno che conducibilità piccolissime e, di quelle che le hanno elevate, alcune non raggiungono neppure la tendenza al limite a fortissime diluizioni, altre invece, o raggiungendo o avvicinandosi a questo

valore limite, lo mostrerebbero così elevato, che i rapporti con le conducibilità molecolari sono, per la stessa diluizione, molto inferiori a quelli che si hanno in soluzione acquosa, come mostrerò in seguito.

L'acetone dissi ha un piccolo attrito elettrolitico, cioè permette agli joni una volta formati una grande velocità di migrazione; infatti questo apparisce dagli aumenti dei valori della conducibilità molecolare con la diluizione. Questi aumenti sono, come si è visto, molto più forti di quelli in soluzione acquosa, mentre i valori *m* della dissociazione sono più piccoli dei corrispondenti valori in soluzione acquosa.

Precedentemente ho accennato all' utilità di avere una misura separata di questi due fattori. Io credo che si possa paragonare il potere jonizzante di diversi solventi, indipendentemente dall' attrito elettrolitico, prendendo per misura il volume di solvente che occorre per avere lo stesso grado di dissociazione.

Per quanto l' incertezza dei valori limiti per certi solventi sia un ostacolo al calcolo esatto, pure, anche accettandoli così approssimati, sono sempre sufficienti per dare un'idea di questa proprietà del solvente.

Dal mio precedente lavoro sulla dissociazione elettrolitica nei solventi organici, tolgo i valori del grado di dissociazione e del volume di solvente che occorre per ottenerlo e prendendo per base prima l' acetone e poi l' acqua e a queste dissociazioni riducendo

quelle degli altri solventi, con le opportune interpolazioni ottengo i seguenti numeri :

Numero dei litri in cui occorre sciogliere l'elettrolite per avere la stessa dissociazione.

Grado di dissociazione	Soluzione di joduro di trieltilsolfina in						
	Acqua	Alcool metilico	Alcool etilico	Alcool propilico normale	Alcool isopropilico	Alcool allilico	Acetone
0,276	—	—	—	26	35	—	16
0,355	—	—	23	59	69	—	32
0,439	—	14	51	123	175	—	64
0,549	—	45	114	270	349	27	128
0,649	—	119	241	511	—	50	256
0,760	8	396	504	1015	—	89	498
0,787	16	491	619	—	—	68	—
0,869	64	882	992	—	—	203	—

Togliendo alcuni dati anche dal presente lavoro, sempre con la stessa riserva per i valori limiti per l'acetone :

Grado di dissociazione	JK			JNa			JNH_4		
	Acqua	Alcool met.	Acetone	Acqua	Alcool met.	Acetone	Acqua	Alcool met.	Acetone
0,758	—	29	128	—	29	—	—	32	499
0,850	—	90	256	—	124	282	—	138	868
0,920	42	436	512	76	634	—	—	531	1316

Dall' esame delle tabelle appare molto evidente l' enorme differenza tra il potere jonizzante dell' acqua e quello degli altri sol-

venti, differenza della quale altrimenti non sarebbe possibile avere un'idea. La mancanza dei valori della dissociazione per l'joduro di trietilsolfina in soluzione acquosa al di sopra di 0,750 impedisce i migliori confronti, ma resta però abbastanza evidente che non è una semplice legge di proporzionalità quella che regola questi valori del potere jonizzante nei vari solventi.

Conto di ritornare sopra questo argomento.

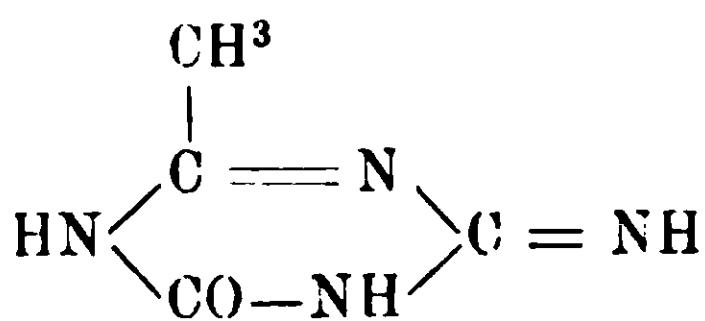
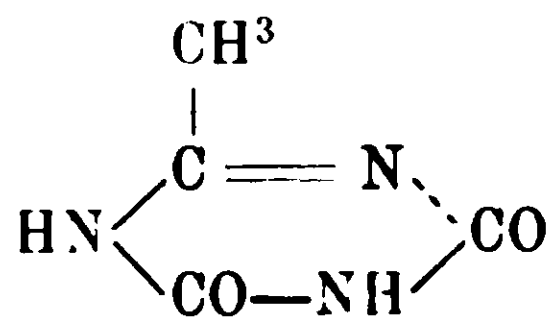
Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Ottobre 1896.

Sulla metilimidossitriazina (acetoguanide);

nota di ADRIANO OSTROGOVICH.

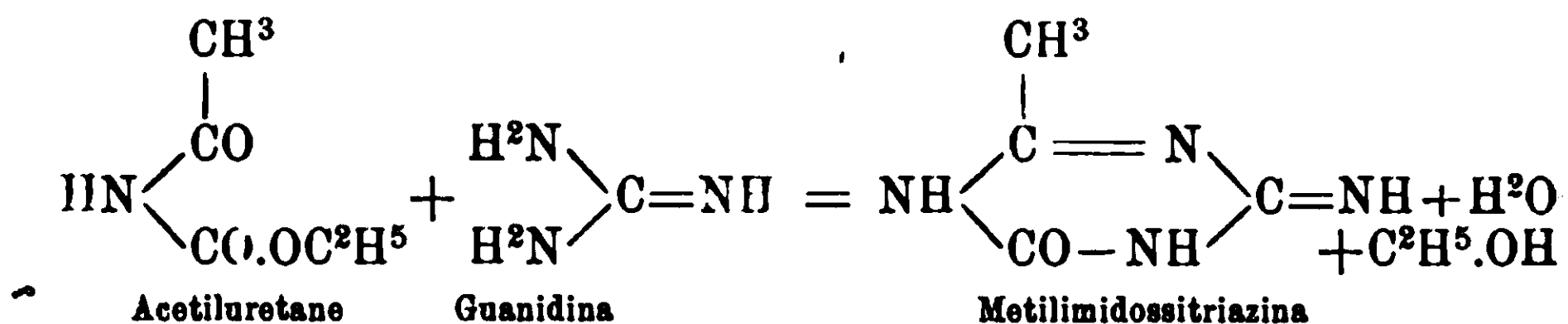
(*Giunta il 21 novembre 1896*).

In un precedente lavoro (¹) accennai che, facendo agire l'urea sull'acetiluretane, sono riuscito ad ottenere la metildiossitriazina e dimostrai che questa sostanza è identica coll'acetoguanamide di M. Nencki (²).

Ho fatto inoltre agire sull'acetiluretane l'analogo dell'urea, cioè la guanidina, ed ho ottenuto così la metilimidossitriazina che differisce dal primo composto per avere un gruppo carbimidile (C=NH) al posto di un gruppo carbonile (C=O), come lo dimostrano le due seguenti formole:

Metilimidossitriazina — Metildiossitriazina

(¹) Orosi Vol, 19, pag. 77 e Gazz. chim. Vol. XXV, II, pag. 442.
(²) Ber. Vol. 9, pag. 234.

In questo caso la reazione è rappresentata dall' equazione qui appresso :

$$\underset{\text{Acetiluretane}}{\mathrm{HN}\begin{matrix}\diagup \overset{\overset{\mathrm{CH^3}}{|}}{\mathrm{CO}}\\ \diagdown \mathrm{CO.OC^2H^5}\end{matrix}} + \underset{\text{Guanidina}}{\begin{matrix}\mathrm{H^2N}\diagdown\\ \mathrm{H^2N}\diagup\end{matrix}\mathrm{C{=}NH}} = \underset{\text{Metilimidossitriazina}}{\mathrm{NH}\begin{matrix}\diagup \overset{\overset{\mathrm{CH^3}}{|}}{\mathrm{C}} = \mathrm{N}\diagdown\\ \diagdown \mathrm{CO-NH}\diagup\end{matrix}\mathrm{C{=}NH}} + \mathrm{H^2O} + \mathrm{C^2H^5.OH}$$

e la sostanza così ottenuta è identica coll' acetoguanide che il Nencki [1] ottenne facendo bollire l'acetoguanamina con idrato potassico in soluzione acquosa concentrata.

La mescolanza intima e ben secca di gr. 6 di acetiluretane e gr. 5 di carbonato di guanidina (calc. gr. 5,5) si riscalda in tubo chiuso alla temperatura di 135-140^0 per circa 6 ore. — La massa dapprima fonde e dopo qualche tempo si rappiglia in mammelloni appena colorati.

Aprendo il tubo si svolge anidride carbonica e si sente un leggero odore di etere acetico. Si aggiunge allora dell' alcool freddo al 70 $^0/_0$ circa e si sbatte fortemente la massa per asportare i prodotti solubili, indi si filtra e si lava collo stesso alcool la sostanza rimasta indisciolta.

Dalla soluzione alcoolica, distillato tutto l'alcool a bagno maria, si ha un siroppo che, per raffreddamento, si rapprende in lunghi aghi setacei deliquescenti. Dopo averli tenuti un paio di giorni nel vuoto furono fatti bollire con alcool concentrato che lasciò indietro dei piccoli cristallini bianchi di carbonato di guanidina, riconosciuti facilmente per mezzo del cloroaurato e del picrato, caratteristici. La soluzione alcoolica evaporata, dette nuovamente, per raffreddamento, gli aghi setacei che, dopo raccolti alla pompa e lavati con poco etere, furono ricristallizzati da etere acetico bollente.

Si ebbero così degli aghi bianchi splendenti e talvolta anche, se la soluzione era meno concentrata, grossi cristalli piramidati, per altro non misurabili a causa della irregolarità delle facce.

La sostanza così ottenuta è acetato di guanidina; infatti dà forte odore di acido acetico se si scioglie nell' acido solforico; trattata con acido picrico e con cloruro d'oro dà il picrato e il cloroaurato.

(1) Ber. Voi. 9, pag. 233.

di guanidina.—È estremamente solubile nell'acqua e nell'alcool, un poco meno nell'etere acetico, quasi niente nell'etere etilico; fonde nettamente a 229-230°.

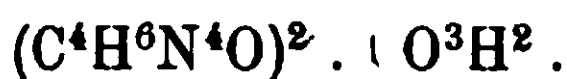
Una determinazione di azoto dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1691 di sostanza, tenuta per due giorni nel vuoto, dettero cc. 51,4 di azoto secco a 19°,2 e 758 mm.=corr. cc. 47,89= = gr. 0,0599.

	trovato	calcolato per $CN^3C^5 . C^3H^4O^2$
N %	35,40	35,29

Il composto cristallizzato in piccoli mammelloni e che era rimasto indisciolto nel trattamento del prodotto primitivo della reazione con alcool diluito e freddo, costituisce il

Carbonato di metilimidossitriazina

$$(C^4H^6N^4O)^2 . CO^3H^2 .$$

Questo sale è insolubile in tutti i solventi neutri e si decompone già in parte nel riscaldamento con acqua, svolgendo bollicine di anidride carbonica. Esso non si può ottenere per doppia decomposizione di un altro sale solubile con un carbonato alcalino, perchè in questo caso si ottiene la base libera in luogo del suo carbonato.

Fu dosata l'anidride carbonica, per mezzo dell'apparatino usato in alcalimetria, sopra due campioni ottenuti in differenti operazioni:

Gr. 1,3386 dettero gr. 0,1822 di anidride carbonica.

Gr. 1,5494 dettero gr. 0,2127 di anidride carbonica.

	trovato	calcolato per $(C^4H^6N^4O)^2 . CO^3H^2$
CO^2 %	13.61	14,01
	13,72	

Per ottenere la metilimidossitriazina libera operai, secondo le indicazioni del Nencki [1], cioè sciolsi il carbonato nell' acido cloridrico o nel solforico diluiti e aggiunsi una soluzione concentrata

(1) Loco citato.

di acetato sodico. La base precipita allora sotto forma di fiocchi bianchi che, raccolti alla tromba, lavati con acqua e asciugati, formano una massa dura, bianca, friabile. In seguito però trovai più conveniente di operare nel seguente modo. Alla soluzione bollente del cloridrato o del solfato di metilimidossitriazina, decolorata se occorre con un poco di carbone animale, si aggiunge, poco alla volta, una soluzione piuttosto concentrata di carbonato sodico, fino a che non si avvertono più bollicine di anidride carbonica; quindi si lascia in riposo per qualche tempo. In questo modo la base precipita sotto forma di minutissimi aghettini che, dopo asciugati, formano una polvere cristallina bianchissima. È appena solubile nell'acqua bollente, da cui cristallizza per raffreddamento in piccoli aghetti; insolubile in tutti gli altri solventi neutri. È invece molto solubile negli acidi diluiti e negli alcali, formando i rispettivi sali; dall'ammoniaca però ricristallizza la base inalterata.

Scaldata sulla lamina di platino si carbonizza senza fondere.

Per l'analisi fu adoperata la base ricriatallizzata dall'acqua.

Gr. 0,1189 dettero gr. 0,1668 di CO^2 e gr. 0,0536 di H^2O corrispondenti a gr. 0,0455 di C o gr. 0,0059 di H.

Gr. 0,0821 dettero cc. 31,4 di azoto secco a 19°,3 e 759 mm. = corr. cc. 29,28 = gr. 0,0366 di N.

	trovato	calcolato
C %	38,26	38,09
H "	5,00	4,76
N "	44,58	44,44

Il rendimento in sostanza pura è di soli 20 a 25 % della quantità calcolata e ciò si spiega facilmente, in primo luogo per la facilità con cui dall'acetiluretane si stacca il gruppo acetile; in secondo perchè l'acetato di guanidina, che si forma in seguito a questa decomposizione, non reagisce coll'acetiluretane. Infatti pesi equimolecolari di acetiluretane e di acetato di guanidina furono riscaldati in tubo chiuso, parte a 140-145° e parte a 155-160°; ma in entrambe i casi non ottenni il resultato cercato, perchè l'acetiluretane in parte si decompose e potei separare l'acetato di guanidina inalterato.

Anche col cloridrato di guanidina non si ha neppure una traccia di metilimidossitriazina. La mescolanza intima e ben secca di quan-

tità equimolecolari di acetiluretane e di cloridrato di guanidina fu riscaldata in tubo chiuso a 140-145° per circa 6 ore. Fuso l'acetiluretane, dopo poco vi sciolse il cloridrato di guanidina, formando un liquido limpido di color giallino chiaro. Per raffreddamento si ebbe una sostanza gelatinosa, translucida nel cui interno si formarono, dopo tre o quattro giorni di riposo, numerosissimi cristallini bianchi. Nessuna reazione era avvenuta, perchè potei separare, mediante la benzina, la quasi totalità dei due prodotti adoperati. Facendo poi l'operazione alla temperatura di 170-175°, la maggior parte dei due prodotti si era decomposta dando acetamide, etere acetico, ammoniaca, cloruro di ammonio e rimase una piccola quantità di cloridrato di guanidina inalterato.

Cloridrato di metilimidossitriazina, $C^4H^6N^4O \cdot HCl$.

Si ottiene sciogliendo in acido cloridrico diluito la base o il suo carbonato, come si ricava direttamente dalla reazione, e quindi concentrando a bagno maria fino a piccolo volume. Per raffreddamento cristallizza il sale in piccoli cristalli bianchi poco solubili in acqua fredda, molto nella calda, in specie se acidulata con acido cloridrico.

Il cloro fu determinato volumetricamente coi seguenti risultati:

Gr. 0,1061 consumarono cc. 6,5 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,0231 di cloro.

	trovato	calcolato
Cl %	21,75	21,85

Solfato neutro, $(C^4H^6N^4O)^2 \cdot SO^4H^2 + 3H^2O$.

Si prepara nello stesso modo descritto pel cloridrato.

Forma prismi duri, bianchi trasparenti, che contengono tre molecole di acqua di cristallizzazione. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, poco nell'acqua bollente; ma diventa molto solubile se si aggiunge un piccolo eccesso di acido solforico.

L'analisi di questo sale dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1135 di sostanza, asciugata all'aria, perdettero a 100° gr. 0,0155 di acqua.

	trovato	calcolato per $(C^4H^6N^4O)^2 . SO^4H^2 + 3H^2O$
H^2O %	13,65	13,36

Gr. 0,1976 di sostanza essiccata a 100° dettero gr. 0,1310 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,0551 di acido solforico.

	trovato	calcolato per $(C^4H^6N^4O)^2 . SO^4H^2$
SO^4H^2 %	27,88	28,00

Picrato, $C^4H^6N^4O . C^6H^3N^3O^7$.

Aggiungendo alla soluzione acquosa del cloridrato della base una soluzione acquosa satura di acido picrico, dopo poco si precipitano sottili aghetti gialli del picrato. Per riscaldamento del liquido questi aghetti si sciolgono e quindi cristallizzano ciuffi di lunghi aghi, giallo-oro i quali a 260° anneriscono, fondendo parzialmente. Questo picrato non è esplosivo. È assai poco solubile in acqua fredda, molto nell' acqua bollente, pochissimo nell' alcool e nell' etere acetico.

Gr. 0,1784 dettero cc. 42,8 di azoto secco a 23°,8 e 759 mm. = corr. cc. 39,31 = gr. 0,04913 di N.

	trovato	calcolato
N %	27,54	27,60

Metilimidossitriazina argentica, $C^4H^5AgN^4O$.

Si ottiene aggiungendo, alla soluzione bollente della base o del suo carbonato in acido nitrico diluito, un eccesso di soluzione acquosa di nitrato di argento e quindi neutralizzando perfettamente con ammoniaca diluita. Precipita allora il sale argentico in fiocchi cristallini bianchi che, dopo raffreddamento del liquido, vengono raccolti alla tromba e lavati con acqua distillata fino ad eliminare completamente l'eccesso di nitrato di argento. Asciugati nel vuoto secco formano una polvere cristallina bianca, insolubile che si colora leggermente e molto lentamente alla luce diffusa.

La determinazione dell' argento fu fatta col metodo di Volhard e dette i seguenti risultati :

Gr. 0,1804 consumarono cc. 7,78 di soluzione $\frac{N}{10}$ di solfocianato ammonico, corrispondenti a gr. 0,084 di argento.

	trovato	calcolato
Ag $^0/_0$	46,57	46,35

Sopra questo sale di argento farò agire gli joduri alcoolici, per ottenere gli eteri della metilimidossitriazina e comunicherò i risultati in una prossima nota.

Firenze. Laboratorio di Chimica generale.

Azione dell' urea sui chinoni;

di SIRO GRIMALDI.

(Giunta il 20 novembre 1896).

In una precedente comunicazione preventiva (1) dissi come l'azione dell'urea oltrechè ai carbonili di catene grasse, come per il gliossal (2) e per il diacetile (3) o che figurano quali residui di catene grasse, come per il benzile (4), si estenda anche ai carbonili che fanno parte integrante di anelli aromatici.

Dissi infatti di aver ottenuto la monoureina, la diureina e la ditioureina del fenantrenchinone, la monoureina del β-naftochinone, e la monoureina dell' antrachinone e del chinone, riserbandomi lo studio ulteriore di questi composti e la preparazione della diureina del β-naftochinone, dell'antrachinone e del chinone.

Riunisco qui le brevi descrizioni delle esperienze fatte delle quali ho già dato relazione nelle sedute del 27 marzo e 22 maggio 1895 della R. Accademia dei Fisiocritici in Siena.

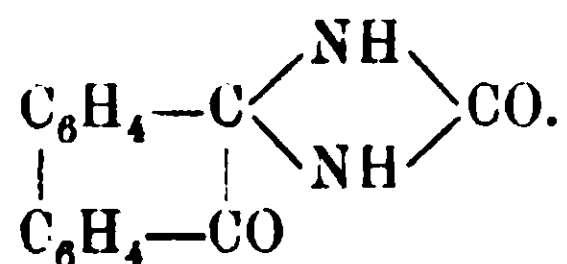
(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei Voi. Ili, 1° semestre, serie 5, pag. 129. Seduta del 4 febbraio 1894.

(2) U. Schiff, Ann. 189, 157.

(3) Franchimont e Klobbie, Rec. trav. chim. 7, 236.

(4) Angeli, Gazz. chim. ital. XIX, 563.

Monoureina

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO. \\ \ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array}$$

Grammi 4,16 di fenantrenchinone disciolti in 100 cc. di acido acetico glaciale e grammi 1,20 di urea pur essi disciolti in 100 cc. di acido acetico furono mantenuti all' ebollizione per 24 ore circa in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza cristallina, che lavai prima con benzina per trasportare quel po' di fenantrenchinone che sempre rimane inalterato; la depurai quind per ripetute cristallizzazioni in acido acetico cristallizzabile bollente e infine la lavai con acqua.

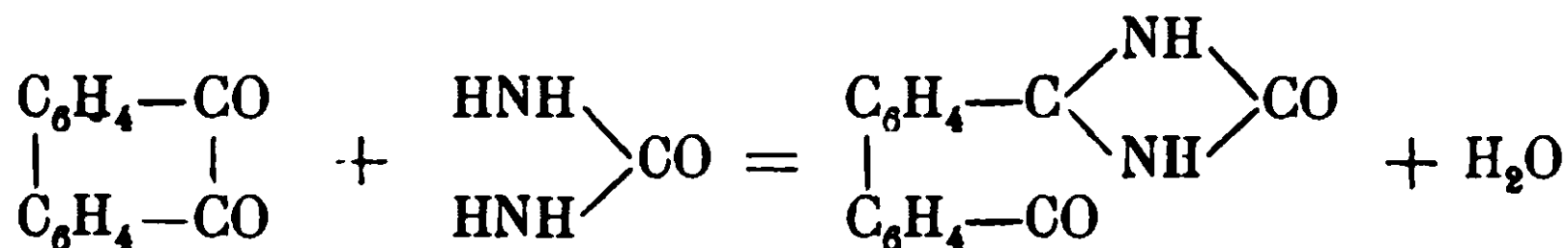
Questo composto così ottenuto è cristallizzato in aghi setacei bianchi. Fonde a 299° e a temperatura più elevata si decompone. È poco solubile nell' alcool anche bollente. Le soluzioni acetiche diluite di acqua presentano il fenomeno della fluorescenza. Si scioglie nell' acido solforico concentrato a freddo senza punto colorarlo e per aggiunta di acqua riprecipita inalterato. È insolubile negli alcali e scaldato con questi svolge ammoniaca. Mantenuto a 100° per un certo tempo imbrunisce.

La sostanza seccata nel vuoto fino a peso costante dette all'analisi seguenti resultati:

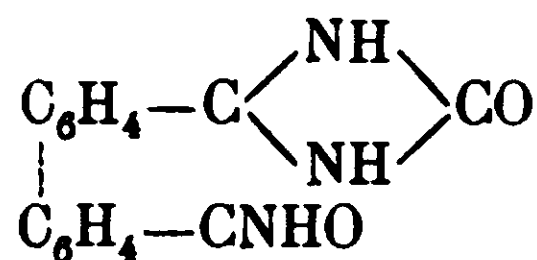
Gr. 0,1052 di sostanza diedero gr. 0,2804 di CO_2 e gr. 0,0459 di H_2O.

Gr. 0,1541 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto misurato alla temperatura di 23°,3 ed alla pressione di mm. 732,20.

	calcolato per $C_{15}H_{10}N_2O_2$	trovato
C=	72,00	72,68
H=	4,00	4,84
N=	11,20	10,97
O=	12,80	
	100,00	

La nuova ureina resulta quindi dalla combinazione di una molecola di fenantrenchinone e di una molecola di urea con eliminazione di una molecola di acqua:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + \begin{array}{l} HNH \\ HNH \end{array}\!\!>CO = \begin{array}{l} C_6H_4-C\!\!<\!\!\begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}\!\!>\!CO \\ | \\ C_6H_4-CO \end{array} + H_2O$$

Il carbonile chetonico ancora libero nella nuova ureina dà luogo all'ossima

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C\!\!<\!\!\begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}\!\!>\!CO \\ | \\ C_6H_4-CNHO \end{array}$$

ohe preparai nel modo seguente:

Sciolsi la monoureina di fenantrenchinone nell'acido acetico e vi aggiunsi acetato di idrossilammina in eccesso sui rapporti equimolecolari e feci bollire per lungo tempo in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza cristallina che ricristallizzata nell'acido acetico bollente e lavata fino a che le acque furono neutre alle carte, fondeva costamente fra 200-202°. Bollito con acido cloridrico diluitissimo impartiva a questo la proprietà di ridurre anche a freddo il reattivo cupro-potassico, e corrispondeva nella composizione all'ossima della monoureina del fenantrenchinone.

Infatti:

Gr. 0,1075 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante fornirono cc. 15,9 di azoto misurati alla temperatura di 18°,5 ed alla pressione di mm. 732,30.

	calcolato per $C_{15}H_{11}N_3O_2$	trovato
N %	15,85	16,40

Dopo ciò scaldai per 8-10 ore in tubo chiuso la monoureina (gr. 1) con acido nitrico della densità di 1,48, privo di vapori nitrosi (cc. 50). Dopo il riscaldamento il contenuto del tubo era costituito da un liquido giallo, che per aggiunta di molta acqua depose una

sostanza cristallina gialla, la quale fu depurata per ripetute cristallizzazioni dall'acido acetico glaciale e per successivi lavaggi con acqua.

Questa sostanza cristallizza in aghetti gialli, solubili nell'acido acetico bollente e nell'acido solforico; poco solubile nell'alcool anche bollente. Per azione del calore si decompone con deflagrazione senza fondersi.

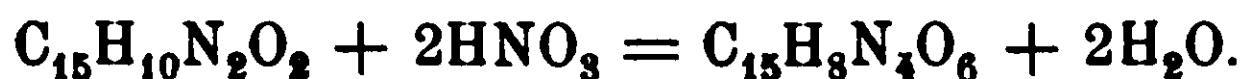
I resultati analitici condussero alla formula $C_{15}H_8N_4O_6$; infatti:

I. gr. 1,1991 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante fornirono gr. 0,3889 di CO_2 e gr. 0,0442 di H_2O.

II. gr. 0,1686 di sostanza fornirono cc. 26 di azoto misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione di mm. 718,95.

	calcolato per $C_{15}H_8N_4O_6$	trovato
C=	52,941	53,15
H=	2,352	2,46
N=	16,470	17,06
O=	28,237	
	100,000	

Il nuovo prodotto resulta quindi dalla combinazione di una molecola della monoureina del fenantrenchinone e di due molecole di acido nitrico con eliminazione di due molecole di acqua:

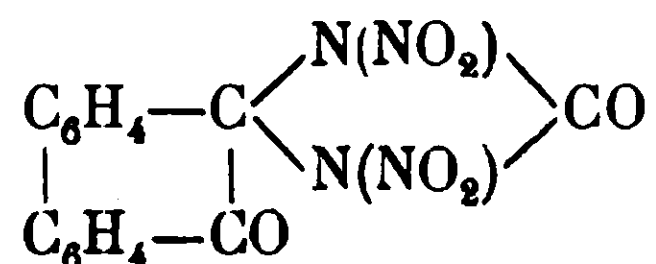
$$C_{15}H_{10}N_2O_2 + 2HNO_3 = C_{15}H_8N_4O_6 + 2H_2O.$$

Sono entrati quindi due residui nitrici nella molecola della monoureina del fenantrenchinone.

Per quanto abbia variato le proporzioni dell'acido nitrico, rispetto alla monoureina, e la sua concentrazione ed abbia impiegato anche la mescolanza di acido nitrico e solforico, si è formato costantemente un solo prodotto e approssimativamente in quantità teorica.

Ora per analogia colla diacetil-fenil-acetilen-diureina di Angeli (1) e colla dinitro-dimetil-acetilen-diurenina di Franchimont e Klobbie (2) si può ritenere che i due residui nitrici si sieno uniti ai due

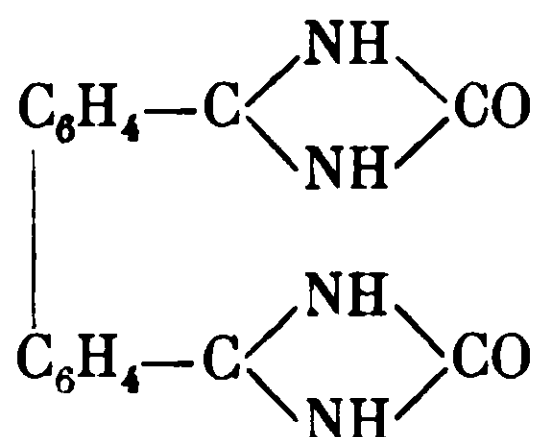
(1) Gazz. chim. ital. XIX, pag. 563.

(2) Rec. trav. chim. 7, 236.

atomi di azoto appartenenti al residuo dell'urea secondo lo schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{l} N(NO_2) \\ N(NO_2) \end{array}\right\rangle CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array}$$

e ciò dimostra l' esistenza dei due gruppi NH espressi nella suesposta formula.

Diureina

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}\right\rangle CO \\ | \\ C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}\right\rangle CO \end{array}$$

La diureina del fenantrenchinone si ottiene facilmente con metodo analogo a quello praticato da Angeli per la preparazione della difenil-acetilen-diureina (1).

Scaldai a bagno d' olio a circa 250^0 una mescolanza di fenantrenchinone con circa il triplo del suo peso di urea; la massa si fuse svolgendo ammoniaca e vapor d'acqua e dopo poco tempo si solidificò; continuai a scaldare fino a che non fu cessato ogni segno di reazione.

Polverizzai la massa raffreddata e la trattai più volte con acqua bollente, poi con alcool pur esso bollente per asportare l'acido cianurico formatosi per scomposizione dell'urea e che inquinava ostinatamente il nuovo prodotto; quindi trattai con benzina per asportare il fenantrenchinone inalterato. Asciugai fra carta la sostanza rimasta indisciolta, che era neutra e perfettamente bianca, e la disseccai a 100^0 fino a costanza di peso.

È una polvere bianca apparentemente amorfa; non presenta un punto di fusione, ma scaldata sulla lamina di platino si fonde decomponendosi profondamente.

È insolubile nei solventi ordinarii per cui la sua depurazione

(1) Gazz. chim. ital. XIX, 563.

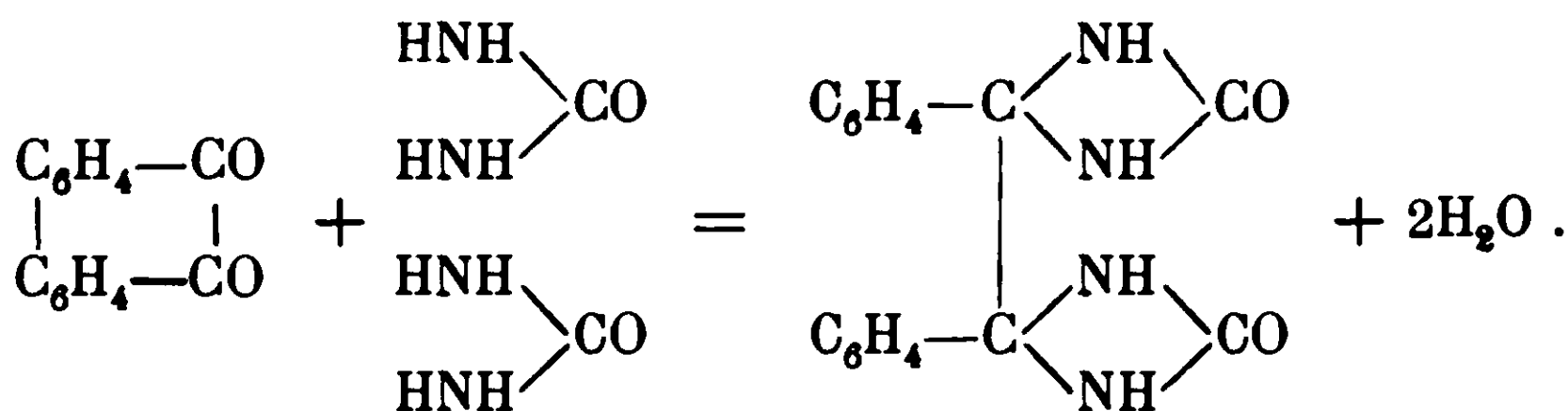
offre molta difficoltà. L' acido solforico concentrato a freddo la scioglie colorandosi in ametista cbe passa gradatamente al violaceo; l'acido nitrico svolge tale colorazione al verde; l'acqua la riprecipita inalterata. È insolubile nei liquidi alcalini a freddo; a caldo svolge con essi ammoniaca.

All'analisi dette numeri che conducono alla formula $C_{16}H_{12}N_4O_2$; infatti :

I. gr. 0,2470 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,5943 di CO_2 e gr. 0,1059 di H_2O.
II. gr. 0,2144 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,5137 di CO_2 e gr. 0,0896 di H_2O.
III. gr. 0,1196 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,2880 di CO_2 e gr. 0,0469 di H_2O.
IV. gr. 0,1675 di sostanza fornirono cc. 30 di azoto misurati alla tomperatura di 22°,5 ed alla pressione di mm. 730,61.
V. gr. 0,1391 di sostanza fornirono cc. 24,3 di azoto misurati alla temperatura di 25°,0 ed alla pressione di mm. 733,16.

	calcolato per	trovato				
	$C_{16}H_{12}N_4O_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
C=	65,753	65,20	65,33	65,66	—	—
H=	4,110	4,75	4,63	4,34	—	—
N=	19,179	—	—	—	19,42	18,84
O=	10,958					
	100,000					

La nuova ureina resulta quindi dalla combinazione di una molecola di fenantrenchinone e di due molecole di urea con eliminazione di due molecole di acqua :

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + \begin{array}{l} HNH\diagdown \\ \qquad\quad >CO \\ HNH\diagup \\ HNH\diagdown \\ \qquad\quad >CO \\ HNH\diagup \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4-C{<}\begin{array}{l}NH\diagdown\\ NH\diagup\end{array}{>}CO \\ \qquad\quad | \\ C_6H_4-C{<}\begin{array}{l}NH\diagdown\\ NH\diagup\end{array}{>}CO \end{array} + 2H_2O .$$

Disciolsi a piccole porzioni un grammo di questa diureina in una

mescolanza fredda di 25 cc. di acido nitrico fumante della densità di 1,48 e di 25 cc. di acido solfòrico concentrato; si verificò usa colorazione giallo aranciato. La mescolanza fu abbandonata a sè per 24 ore e quindi fu versata in abbondante quantità di acqua; e si separò così una sostanza cristallizzata di colore rosso-arancio che fu depurata per ripetute cristallizzazioni nell'acido acetico bollente e per successivi lavaggi con acqua.

Questo composto cristallizza in aghetti aranciati molto solubili nell'acido acetico, poco nell'alcool anche bollente. L'acido solforico concentrato lo scioglie colorandosi in giallo e per aggiunta di acqaa si separa da questo inalterato.

A 300^0 deflagra senza fondersi.

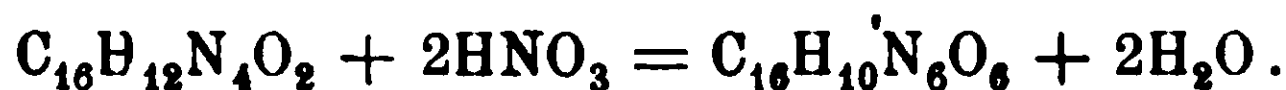
L'analisi di questa sostanza seccata a 100^0 dette resultati che conducono alla formula $C_6H_{10}N_4O_2(NO_2)_2$; infatti :

I. gr. 0,1197 di sostanza fornirono gr. 0,2201 di CO_2 e gr. 0,0315 di H_2O.

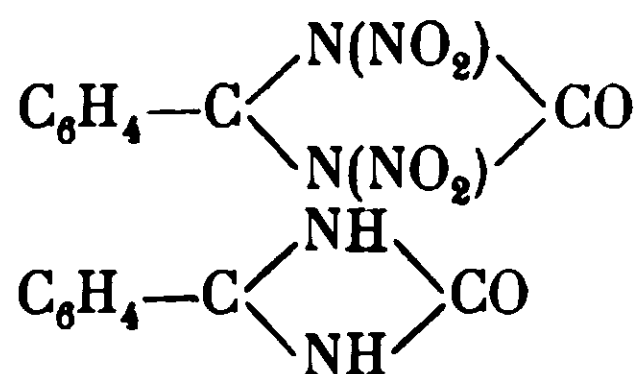
II. gr. 0,1324 di sostanza fornirono cc. 26,5 di azoto misurati alla temperatura di 22^0,5 ed alla pressione di mm. 724,77.

	calcolato per $C_{16}H_{10}N_6O_6$	trovato
C=	50,261	50,14
H=	2,619	2,92
N=	21,989	21,59
O=	25,131	
	100,000	

Il nuovo prodotto resulta quindi dalla combinazione di una molecola della diureina del fenantrenchinone e di due molecole di acido nitrico con eliminazione di due molecole di acqua :

$$C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2HNO_3 = C_{16}H_{10}N_6O_6 + 2H_2O.$$

Ora per analogia colla diacetil-difenil-acetilen-diureina di Angeli (1) e colla dinitro-dimetil-acetilen-diureina di Franchimont e Klobbie (2) si può ritenere che i due residui nitrici si sieno uniti

(1) Gazz. chim. ital. XIX, 563.
(2) Rec. trav. chim. 7, 236

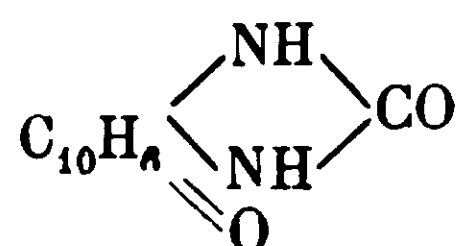
a due atomi di azoto appartenenti ad un solo residuo di urea secondo lo schema :

$$C_6H_4-C\begin{cases}N(NO_2)\\N(NO_2)\end{cases}CO$$

$$C_6H_4-C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CO$$

Non mi fu possibile di ottenere in nessuna condizione derivati con uno, o più di due residui nitrici.

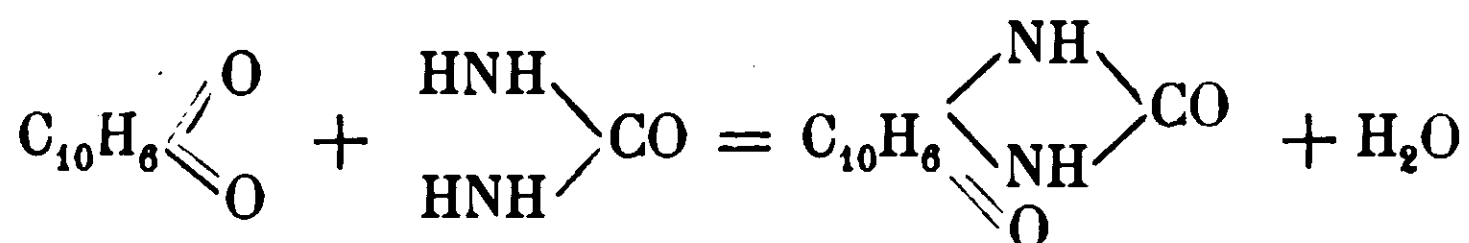
Azione dell'urea sul β-naftochinone.

Monoureina

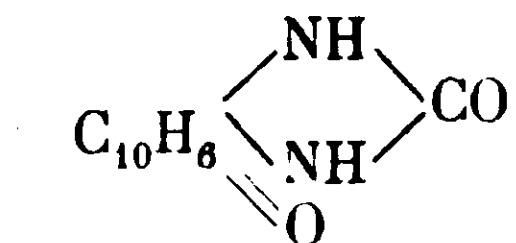
$$C_{10}H_6\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CO \quad (=O)$$

Sciolsi il β-naftochinone nell'acido acetico e vi aggiunsi urea in eccesso sui pesi equimolecolari e feci bollire per 24 ore circa in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza cristallina, che depurata per ripetute cristallizzazioni nell'acido acetico e per successivi lavaggi con acqua, fondeva a 162-163° e corrispondeva nella composizione alla monoureina del β-naftochinone. Infatti :

Gr. 0,1302 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante fornirono cc. 17,2 di azoto misurati alla temperatura di 23° ed alla pressione di mm. 722,00.

	calcolato per $C_{11}H_8N_2O_2$	trovato
N %	14,00	14,12

La nuova ureina resulta quindi dalla combinazione di una molecola di β-naftochinone e di una molecola di urea con eliminazione di una molecola di acqua :

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\O\end{cases} + \begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}\rangle CO = C_{10}H_6\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CO\ (=O) + H_2O$$

Il carbonile chetonico ancora libero nella nuova ureina dà luogo all'ossima :

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CO \quad (=O)$$

che preparai nel modo seguente :

Disciolsi la monoureina del β-naftochinone nell'acido acetico bollente e vi aggiunsi acetato di idrossilamina in eccesso sui rapporti equimolecolari e feci bollire a lungo in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza cristallina che fu cristallizzata nell'acido acetico bollente e lavata fino a che le acque furono neutre alle carte. Bollita con acido cloridrico diluitissimo, impartiva a questo la proprietà di ridurre anche a freddo il reattivo cupro-potassico e corrispondeva nella cemposizione all'ossima della monoureina del β-naftochinone.

Infatti :

Gr. 0,2346 di sostanza seccata nel vuoto fino a peso costante fornirono cc. 38,9 di azoto misurati alla temperatura di 12°,5 ed alla pressione di mm. 736,80.

	calcolato per $C_{11}H_9N_3O_2$	trovato
N %	19,534	19,02

Dopo ciò scaldai per 8-10 ore in tubo chiuso la monoureina (gr. 1) con acido nitrico della densità di 1,48 privo di vapori nitrosi (cc. 50). Dopo il riscaldamento il contenuto del tubo era costituito di un liquido giallo che per aggiunta di molta acqua depose una sostanza cristallina gialla, la quale fu depurata per ripetute cristallizzazioni dall' acido acetico glaciale e per successivi lavaggi con acqua.

Questa sostanza cristallizza in aghetti gialli, parzialmente solubili nell' acqua bollente, solubili nell'acido acetico bollente e nell'acido solforico, poco solubili nell'alcool anche bollente. Per azione del calore si decompone con deflagrazione senza fondersi.

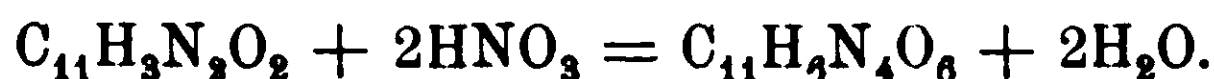
I resultati analitici condussero alla formula $C_{11}H_6N_4O_6$; infatti :

I. gr. 0,1129 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante fornirono gr. 0,1885 di CO_2 e gr. 0,0249 di H_2O.

II. gr. 0,1268 di sostanza seccata a 100° fino a costanza di peso fornirono cc. 23 di azoto misurati alla temperatura di 20° ed alla pressione di mm. 726,34.

	calcolato per $C_{11}H_6N_4O_6$	trovato
C=	45,51	45,52
H=	2,06	2,44
N=	19,31	19,80
O=	33,12	
	100,00	

Il nuovo prodotto resulta quindi dalla combinazione di una molecola della monoureina del β-naftochinone e di due molecole di acido nitrico con eliminazione di due molecole di acqua:

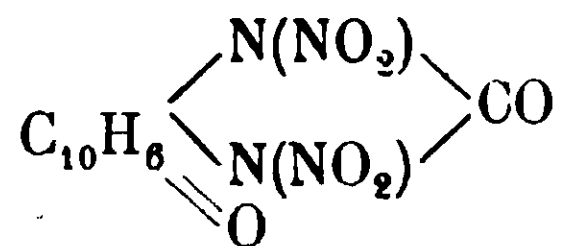
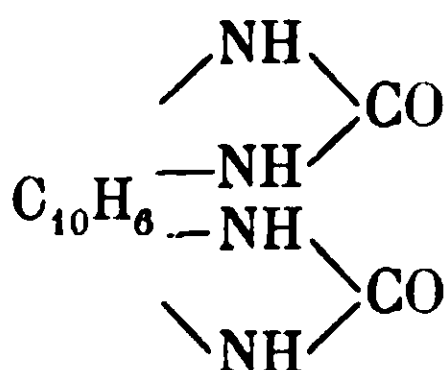
$$C_{11}H_3N_2O_2 + 2HNO_3 = C_{11}H_6N_4O_6 + 2H_2O.$$

Sono entrati quindi due residui nitrici nella molecola della monoureina del β-naftochinone.

Ora per analogia della dinitro-monoureina del fenantrenchinone si può ritenere che i due residui nitrici si sieno uniti a due atomi di azoto appartenenti al residuo dell'urea secondo lo schema:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\, / N(NO_2) \backslash \\ C_{10}H_6 \quad\quad\quad\quad\; CO \\ \quad\quad\;\, \backslash N(NO_2) / \\ \quad\quad\; \backslash\backslash O \end{array}$$

e ciò dimostra l'esistenza dei due gruppi NH espressi nella suesposta formula.

Diureina

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\, / NH \backslash \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; CO \\ \quad\quad - NH / \\ C_{10}H_6 \\ \quad\quad - NH \backslash \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; CO \\ \quad\quad\;\, \backslash NH / \end{array}$$

Scaldai a bagno d'olio a circa 200° una mescolanza di β-nafto-

chinone con circa il triplo del suo peso di urea; la massa si fuse svolgendo ammoniaca e vapor acquoso, e dopo poco si solidificò cessando al solito ogni segno di reazione. Polverizzai la massa raffreddata, in modo analogo alla preparazione della diureina del fenantrenchinone, la trattai con acqua ed alcool bollenti asportando l'acido cianurico e quel po' di β-naftochinone rimasto inalterato. Rimase come residuo una sostanza biancastra, che purificai sciogliendo nell'acido solforico concentrato a freddo, e riprecipitandola con acqua.

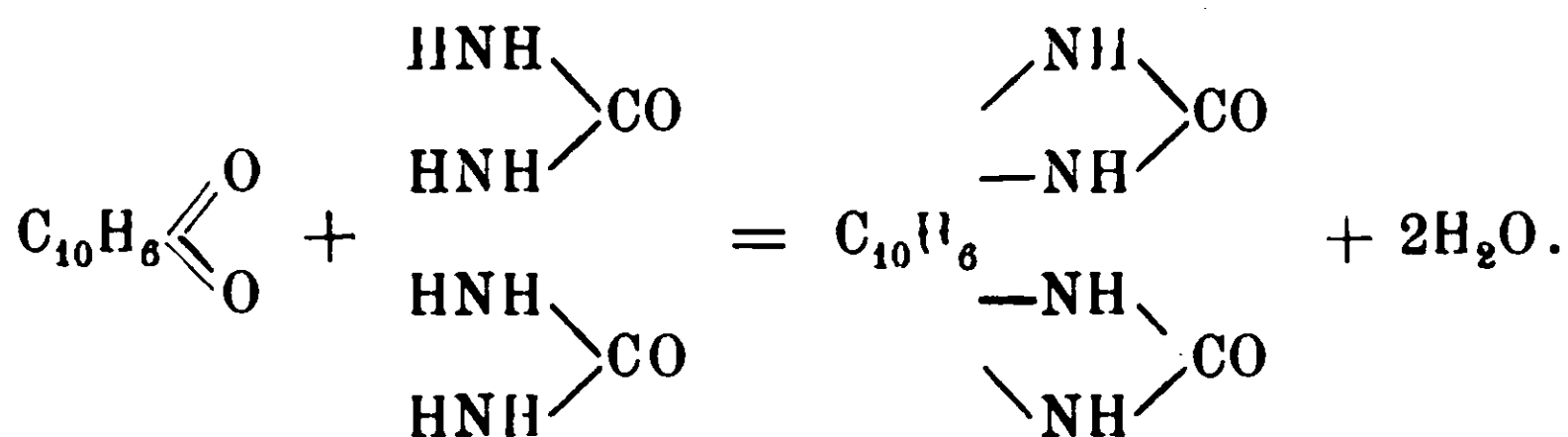
All'analisi dette numeri che conducono alla formula $C_{12}H_{10}N_4O_2$; infatti:

Gr. 0,2000 di sostanza seccata a 100° fornirono gr. 0,4373 di CO_2 e gr. 0,0748 di H_2O.

Gr. 0,1235 di sostanza seccata a 100° fornirono cc. 25,5 di azoto misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione di mm. 734,50.

	calcolato per $C_{12}H_{10}N_4O_2$	trovato
C=	59,504	59,63
H=	4,132	4,15
N=	23,099	23,34
O=	13,265	
	100,000	

La nuova ureina resulta quindi da combinazione di una molecola di β-naftochinone e di due molecole di urea con eliminazione di due molecole di acqua:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. + \begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}\!\!>CO \;\; \begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}\!\!>CO = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}-NH\\-NH\end{matrix}\right.\!\!>CO \;\; \begin{matrix}-NH\\-NH\end{matrix}\!\!>CO + 2H_2O.$$

Disciolsi a piccole porzioni un grammo di diureina del β-naftochinone in una mescolanza fredda di 25 cc. di acido nitrico fumante della densità di 1,48 e di 25 cc. di acido solforico concentrato, si

verificò una notevole colorazione gialla del liquido. La mescolanza fu abbandonata a sè per 24 ore e quindi fu versata in abbondante quantità di acqua; si separò così una sostanza cristallizzata di colore giallo che fu depurata per ripetute cristallizzazioni nell'acido acetico bollente e per successivi lavaggi con acqua.

Questo composto cristallizza in aghi gialli parzialmente solubili nell'acqua, poco solubili nell'alcool anche bollente, molto solubili nell'acido acetico. L'acido solforico concentrato li scioglie colorandosi in giallo e per aggiunta di acqua si separa da questo inalterato. Per azione del calore si decompone con deflagrazione senza fondersi.

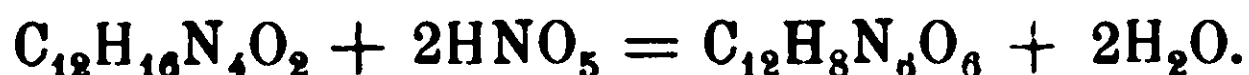
I resultati analitici condussero alla formula $C_{12}H_8N_6O_6$; difatti:

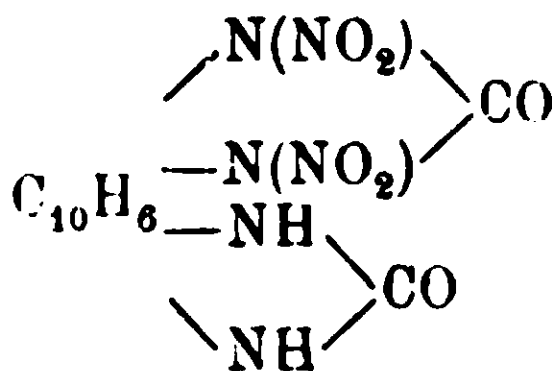
I. gr. 0,1513 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante fornirono gr. 0,2395 di CO_2 e gr. 0,0385 di H_2O.

II. gr. 0,1054 di sostanza seccata a 100° fino a costanza di peso fornirono cc. 24,2 di azoto misurati alla temperatura di 20° ed alla pressione di mm. 732,77.

	calcolato per $C_{12}H_8N_6O_6$	trovato
C=	43,37	43,16
H=	2,40	2,78
N=	25,30	25,70
O=	28,93	
	100,00	

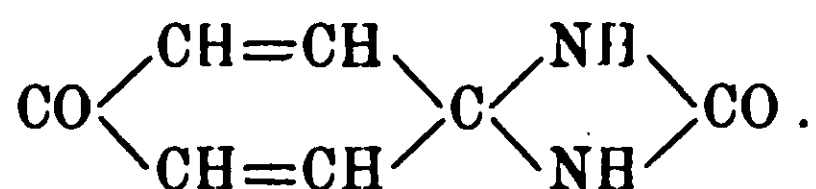
Il nuovo prodotto resulta quindi dalla combinaziona di una molecola della diureina del β-naftochinone e di due molecole di acido nitrico con eliminazione di due molecole di acqua;

$$C_{12}H_{16}N_4O_2 + 2HNO_5 = C_{12}H_8N_6O_6 + 2H_2O.$$

Ora per analogia colla dinitro-diureina del fenantrenchinone si può ritenere che i due residui nitrici si sieno uniti a due atomi di azoto appartenenti ad un solo residuo di urea secondo lo schema:

```
          /N(NO2)\
         /        CO
 C10H6 —N(NO2)/
        —NH\
         \    CO
          NH/
```

Non mi fu possibile di ottenere in nessuna condizione derivati con uno o più di due residui nitrici.

Azione dell'urea sul chinone.

Monoureina

$$CO\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}CO\,.$$

Si sciolse il chinone nell'acido acetico, vi aggiunsi urea in eccesso sui rapporti equimolecolari e feci bollire per lungo tempo in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza che venne cristallizzata più volte nell'acido acetico bollente e quindi lavata con acqua. Essa costituisce degli aghetti giallastri, che non fondono neppure a 320°, temperatura raggiunta nell'apparecchio dei punti di fusione e a temperature superiori si fonde decomponendosi. Con questo processo ebbi una rendita scarsissima di monoureina del chinone.

Ottenni una rendita assai maggiore, riscaldando in tubo chiuso a 140-150°, per 8-10 ore il chinone (circa gr. 1,08) con grande eccesso di urea. Aprendo il tubo uscì molta ammoniaca. Rimase una massa solida che polverizzai e trattai ripetuamente, come per le diureine del fenantrenchinone e del β-naftochinone, con acqua bollente per asportare la più gran parte dell'acido cianurico, quindi con alcool per asportare le ultime porzioni di questo ed il chinone rimasto inalterato ed infine sciolsi il residuo con acido acetico bollente. La soluzione acetica filtrata abbandonò col raffreddamento una sostanza cristallina che fu depurata con altre cristallizzazioni nell'acido acetico.

All'analisi dette numeri che conducono alla formula $C_7H_6N_2O_2$; infatti:

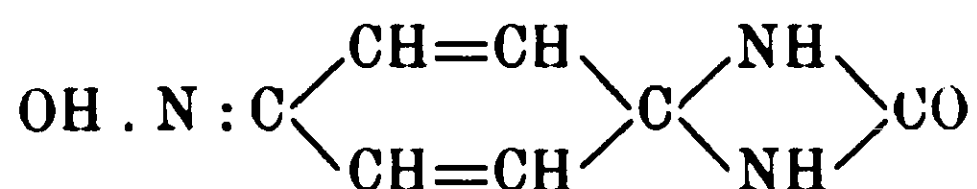
Gr. 0,2436 di sostanza seccata a 110° fornirono gr. 0,5001 di CO_2 e gr. 0,0954 di H_2O.

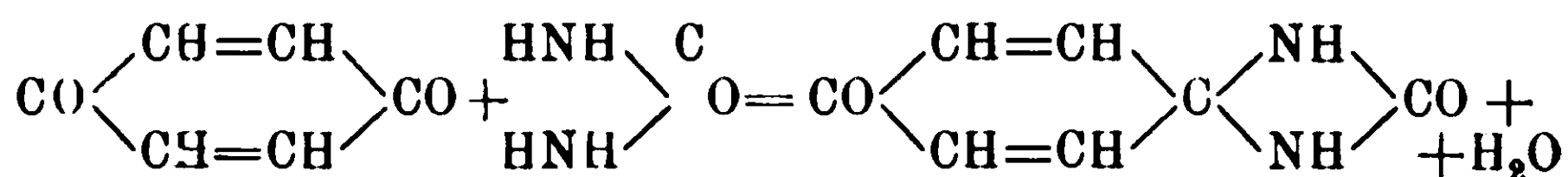
Gr. 0,1809 di sostanza fornirono cc. 30 di azoto misurati alla temperatura di 12°,5 ed alla pressione di mm. 729,86.

	calcolato per $C_7H_6N_2O_2$	trovato
C=	56,000	55,98
H=	4,000	4,34
N=	18,607	18,83
O=	21,833	
	100,000	

La nuova ureina resulta quindi dalla combinazione di una molecola di chinone e di una molecola di urea con eliminazione di una molecola di acqua.

Essa dà luogo all'ossima corrispondente alla formula:

$$OH\,.\,N:C\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$$

quindi la reazione può esprimersi secondo l'equazione seguente:

$$CO\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\right\rangle CO+\begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}\Big\rangle C=O=CO\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO+H_2O$$

L'ossima fu preparata sciogliendo nell' acido acetico bollente la monoureina del chinone e aggiungendo acetato di idrossilammina in eccesso sui rapporti equimolecolari e facendo bollire per lungo tempo in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza cristallina, la quale fu ricristallizzata più volte nell'acido acetico. Essa bollita con acido cloridrico diluitissimo, impartiva a questo la proprietà di ridurre anche a freddo, il reattivo cupropotassico, ed all'analisi dette i seguenti resultati;

Gr. 0,2167 di sostanza seccata nel vuoto fino a peso costante fornirono gr. 0,4032 di CO_2 e gr. 0,0906 di H_2O.

	calcolato per $C_7H_7N_3O_2$	trovato
C=	50,909	50,74
H=	4,242	4,65
N=	25,454	
O=	19,395	
	100,000	

Preparai il nitro-derivato della monoureina del chinone scaldandola in tubo chiuso per circa 10 ore con acido nitrico concentrato, seguendo il metodo adoperando le proporzioni impiegate per la preparazione della dinitro-monoureina del fenantrenchinone e del β-naftochinone.

Il contenuto del tubo per aggiunta di molta quantità di acqua depose una sostanza cristallina, gialla, che fu depurata per ripetute cristallizzazioni nell'acido acetico glaciale e per successivi lavaggi con acqua.

È parzialmente solubile nell'acqua bollente, che la colora in giallo e poco solubile nell' alcool bollente; solubile assai più facilmente nell'acido acetico glaciale e nell'acido solforico concentrato.

I resultati analitici condussero alla formula $C_7H_4N_4O_6$; difatti:

Gr. 0,1522 di sostanza seccata a 100° fino a costanza di peso fornirono cc. 32,4 di azoto misurati alla temperatura di 24° ed alla pressione di mm. 733.

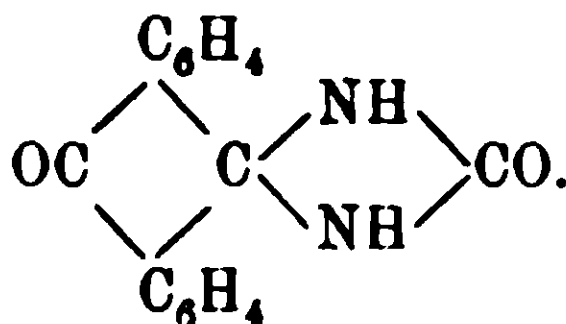
	calcolato per $C_7H_4N_4O_6$	trovato
N=	23,33	23,51

Il nuovo prodotto resulta quindi dalla combinazione di una molecola della monoureina del chinone e di due molecole di acido nitrico con eliminazione di due molecole di acqua:

$$C_7H_6N_2O_2 + 2HNO_3 = C_7H_4N_4O_6 + 2H_2O.$$

Azione dell'urea sull' antrachinone.

Monoureina

$$OC\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_4 \end{matrix}C\begin{matrix} NH \\ \\ NH \end{matrix}CO.$$

Fu preparata mantenendo verso 300° per alcune ore una mescolanza di antrachinone con circa il triplo del suo peso di urea precedentemente seccata. All'apertura del tubo si notò abbondante svolgimento di ammoniaca; la massa polverizzata fu lavata ripe-

tutamente prima con acqua e poi con alcool bollente, per asportare, al solito, l'acido cianurico, poi con benzolo bollente per asportare l' antrachinone rimasto inalterato. Rimase come residuo una sostanza solida, apparentemente amorfa, che parificai sciogliendola nell'acido solforico concentrato a freddo e riprecipitandola con acqua e lavandola.

Verso 320° imbrunisce e a temperature superiori si fonde scomponendosi profondamente. Bollita con potassa e con soda svolge ammoniaca.

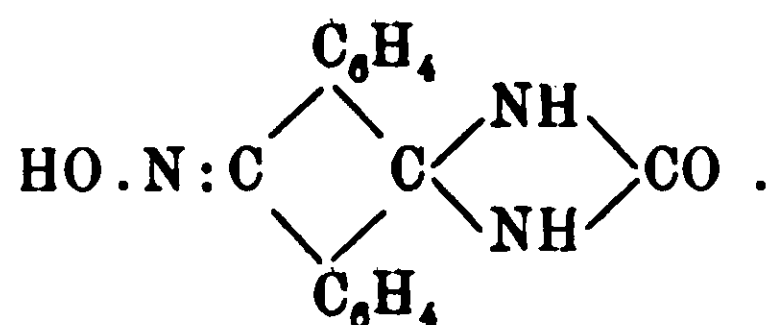
All'analisi dette numeri che condussero alla formula $C_{15}H_{10}N_2O_2$; infatti:

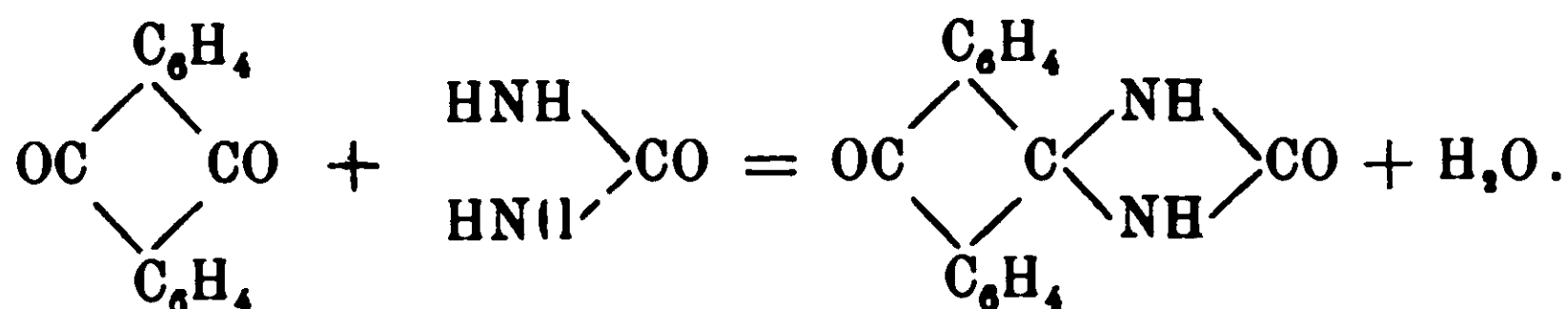
Gr. 0,1052 di sostanza seccata a 110° fornirono gr. 0,2771 di CO_2 e gr. 0,0419 di H_2O.

Gr. 0,3433 di sostanza fornirono cc. 35 di azoto misurati alla temperatura di 16°,5 e alla pressione di mm. 719,00.

	calcolato per $C_{15}H_{10}N_2O_2$	trovato
C=	72,000	71,83
H=	4,000	4,43
N=	11,200	11,19
O=	12,800	
	100,000	

La nuova ureina dà luogo all'ossima

$$HO.N:C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO\,.$$

resulta quindi dalla combinazione di una molecola di antrachinone o di una molecola di urea con eliminazione di una molecola di acqua:

$$OC\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CO + \begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}\Big\rangle CO = OC\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

L'ossima fu preparata sciogliendo la monoureina dell' antrachinone nell' acido acetico bollente aggiungendo acetato di idrossilammina in eccesso sui rapporti equimolecolari e facendo per lungo tempo in apparecchio a ricadere. Col raffreddamento si separò una sostanza cristallina, la quale fu ricristallizzata più volte nell'acido acetico.

Essa, bollita con acido cloridrico diluitissimo, impartiva a questo la proprietà di ridurre anche a freddo, il reattivo cupro-potassico ed all'analisi dette i seguenti resultati :

Gr. 0,2195 di sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico fino a costanza di peso fornirono cc. 30,5 di azoto misurati alla temperatura di 16^0 ed alla pressione di mm. 735,20.

	calcolato per $C_{15}H_{11}N_3O_2$	trovato
N=	15,849	15,64

Preparai il nitroderivato della monoureina dell' antrachinone, analogamente ai nitroderivati delle monoureine già descritte scaldandola per circa 10 ore in tubo chiuso con acido nitrico concentrato.

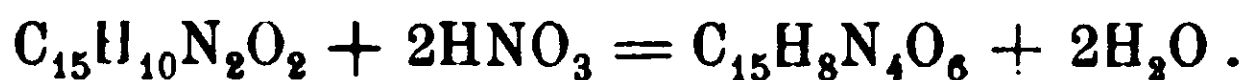
Il contenuto del tubo colorato intensamente in giallo per aggiunta di molta acqua depose una sostanza cristallina gialla che fu, come al solito, depurata per ripetute ricristallizzazioni nell'acido acetico glaciale e per ripetuti lavaggi con acqua.

Costituisce una sostanza in aghi gialli cristallini, solubili parzialmente nell'acqua bollente, poco solubili nell'alcool, solubili assai più facilmente nell'acido acetico cristallizzabile bollente, e nell'acido solforico concentrato, dal quale l'acqua lo riprecipita inalterato.

Gr. 0.2345 di sostanza seccata a 100^0 fino a costanza di peso fornirono cc. 29,5 di azoto misurati alla temperatura di 25^0 ed alla pressione di mm. 734,00.

	calcolato per $C_{15}H_8N_4O_6$	trovato
N=	13,52	13,86

Il nuovo prodotto resulta quindi dalla combinazione di una molecola della monoureina dell'antrachinone e di due molecole di acido nitrico con eliminazione di due molecole di acqua :

$$C_{15}H_{10}N_2O_2 + 2HNO_3 = C_{15}H_8N_4O_6 + 2H_2O .$$

Ho tentato di preparare anche le diureine del chinone e dell'antrachinone ma non vi sono riuscito non solo coi mezzi che mi hanno condotto alle diureine del fenantrenchinone e del β-naftochinone già descritti, ma anche col metodo usato da P. N. Evans per preparare i prodotti di condensazione dei β-dichetoni coll'urea, aggiungendo cioè ai miscugli di urea e dei chinoni quantità differenti di acido cloridrico o solforico o di potassa. Anzi così non ho potuto avere neppure le monoureine; e tentando di trasformare le monoureine in diureine, le monoureine stesse si sono decomposte al punto di non poterne ricuperare affatto.

Tutte queste ureine si scompongono profondamente cogli acidi minerali e cogli alcali. Difatti facendo bollire cogli acidi cloridrico o solforico, o colla potassa o colla soda, anche a varii gradi di concentrazione, non ho ricavato che cloruro e solfato ammonico e ammoniaca, ed una materia appiccaticcia, da cui non ho potuto ottenere niente di definito.

Il differente comportamento quindi del fenantrenchinone e del β-naftochinone, in confronto con quello del chinone e dell'antrachinone, è ragionevole attribuirlo alla posizione relativa dei carbonili, ottenendosi le mono- e le diureine quando i CO sono in posizione *orto*, come per il fenantrenchinone e del β-naftochinone, e solo le monoureine quando i CO sono in posizione *para*, come per il chinone e per l'antrachinone.

Per l'azione della tiourea o del solfocianato ammonico sul fenantrenchinone ho ottenuto una bella sostanza rosso-chermes la cui composizione corrisponde alla ditioureina del fenantrenchinone $C_{16}H_{12}N_4S_2$.

Scaldai a bagno d'olio una mescolanza di fenantrenchinone con circa il triplo del suo peso di tiourea, precedentemente seccata a 100°. Fra 200-210° il miscuglio si fuse svolse acqua, ammoniaca, idrogeno solforato e solfuro ammonico, che si deponeva in cristnlli sulle pareti fredde della storta, quindi si solidificò cessando ogni segno di reazione. La massa polverizzata fu trattata con acqua ed alcool bollenti e poi con benzolo come per la diureina. Rimase come residuo una sostanza di colore rosso-chermes che purificai sciogliendola nell'acido solforico concentrato a freddo, e riprecipitandola e versandola con acqua.

Questa sostanza è una polvere cristallina di colore rosso chermes. A 320° comincia a imbrunire e a temperature superiori si fonde scomponendosi profondamente. È insolubile nei solventi ordinarii; quando si scioglie nell'acido solforico imparte a questo una colorazione azzurra; tale colorazione passa al rosso per l'aggiunta di una sola goccia di acido nitrico; l'aggiunta di acqua la riprecipita inalterata. Bollita a lungo con soluzioni concentrate di potassa e di soda svolge ammoniaca ed il liquido dà col nitroprussiato sodico la caratteristica reazione dei solfuri alcalini.

All'analisi dette numeri che conducono alla formula $C_{16}H_{12}N_4S_2$; difatti :

I. gr. 0,3220 di sostanza seccata a 100° fornirono col metodo di Liebig gr. 0,4650 di $BaSO_4$.

II. gr. 0,2113 di sostanza seccata a 100°, e bruciata col metodo di Carius fornirono gr. 0,3002 di $BaSO_4$.

	calcolato por $C_{16}H_{12}N_4S_2$	trovato I.	trovato II.
S=	19,753	19,83	19,50

La ditioureina del fenantrenchinone resulta quindi dalla combinazione di una molecola di fenantrenchinone e di due molecole di ditiourea, con eliminazione di due molecole di acqua. Per analogia colla diureina del fenantrenchinone la sua struttura potrà ammettersi secondo lo schema :

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{c}NN\\NH\end{array}\right\rangle CS \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}\right\rangle CS \end{array}$$

e la sua formazione secondo l'equazione seguente :

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + \begin{array}{l} \begin{array}{c}HNH\\HNH\end{array}\rangle CS \\ \begin{array}{c}HNH\\HNH\end{array}\rangle CS \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}\right\rangle CS \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C\left\langle\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}\right\rangle CS \end{array} + 2H_2O\,.$$

Continuerò lo studio intorno all'azione delle tiouree e del solfocianato ammonico sui chinoni.

Siena. Laboratorio di Chimica generale nella R. Università. 1896.

Risposta ad alcune osservazioni del signor Bodländer;

di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 17 febbrajo 1897*).

Una breve nota (1) pubblicata nella Zeitschrift für phys. Chemie per riferire in succinto su alcune mie recenti ricerche sulle soluzioni solide, è stata oggetto di una recensione critica nello stesso Giornale (2) e nel Central Blatt (3) per parte del signor Bodländer. Ciò mi porge occasione di ritornare sull' argomento al fine di spiegare perchè, nel rappresentare i risultati delle mie esperienze io abbia seguito una via piuttosto che un'altra.

Parmi che al signor Bodländer sia sfuggito l' intento precipuo cui miravano le mie esperienze. Con esse io ho inteso soltanto di stabilire se alcune anomalie crioscopiche erano effettivamente, come pareva assai probabile, dovute alla formazione di soluzione solida. E ricorrendo all'ingegnoso artificio ideato da A. van Bijlert, io ho dimostrato che l'indolo cristallisza in parte con la naftalina (4), il carbazolo col fenantrene (5), l' acido salicilico col benzoico (6), il fenolo col benzolo (7). Laddove con il medesimo procedimento ho dimostrato che l' acido benzoico non cristallizza con la naftalina, onde l'anomalia di comportamento presentata dalla sua soluzione naftalica non è certo indotta dalla formazione di soluzione solida.

Quando poi, o per esperienze simili a quelle che io ho istituito, o per considerazioni di altra natura, gia si ritiene provato che una certa sostanza si ripartisce fra il solvente solido e quello liquido, può essere senza dubbio di grande interesse determinare, se è possibile, il rapporto secondo il quale avviene questa ripartizione. Per la teoria di van't Hoff questo rapporto, o coefficiente di ripartizione ha acquistato una speciale importanza, giacchè dovendo esso rimanere costante alle varie concentrazioni, quando la grandezza

(1) Zeitschrift für phys. Chemie, XXI, pag. 118.
(2) " " " " XXI, " 878.
(3) Chemisches Central-Blatt, 1897. Bd. I, pag. 151.
(4) Gazz. chim. XXII, II, pag. 259.
(5) Gazz. chim. XXIII, I, pag. 448.
(6) Gazz. chim. XXVI, I, pag. 80.
(7) Gazz. chim. XXVI, II, pag. 107.

molecolare del corpo nelle due soluzioni è la medesima ([1]), si può, col determinare questo coefficiente stabilire il peso molecolare di un corpo sciolto allo stato solido.

A questo intento hanno appunto rivolto parecchi sperimentatori la determinazione del coefficiente di ripartizione; ed in proposito sono interessanti i lavori di Küster ([2]), ch'io ho già ricordati nelle mie precedenti pubblicazioni.

Per chi ha seguito le mie ricerche riesce evidente che a me bastava dimostrare solo qualitativamente la formazione di soluzione solida. Del resto, se anche avessi voluto determinare il coefficiente di ripartizione, ciò mi sarebbe riuscito malagevole e quasi impossibile finchè operavo con soluzioni in naftalina, in fenantrene, in acido benzoico, in solventi cioè che fondono ad alta temperatura, che sublimano facilmente e coi quali il separare anche grossolanamente i cristalli dalla massa fusa riesce difficile, ed infine con sostanze sciolte per le quali mancano metodi rapidi ed esatti di determinazione quantitativa.

In questi casi, limitando la ricerca alla parte per me essenziale, io mi son contentato di far congelare soluzioni contenenti quasi sempre uguali quantità di sostanza anormale crioscopicamente e di sostanza normale, e di analizzare la massa cristallina della quale ne separai quantità sempre piccola e in rapporto alla massa fatta congelare. In queste condizioni se dei due corpi sciolti se ne trova una quantità diversa vorrà dire evidentemente che uno di essi, oltre all'essere come l'altro, presente nella massa cristallina per effetto dell'acqua madre trattenuta, vi è anche come componente dei cristalli separati.

Avrei potuto senz'altro metter di confronto i risultati della determinazione quantitativa delle due sostanze, far risaltare la loro differenza e ciò mi bastava per dimostrare qualitativamente la formazione di soluzione solida, senza ricorrere a calcoli di sorta. Tuttavia, per adottare un unico metodo di rappresentazione dei risultati ottenuti dalle varie esperienze onde poterle confrontare fra di loro, io ho ritenuto come soluzione solida tutto l'eccesso di sostanza anormale ed ho riferito questo eccsso a 100 parti di corpo sciolto;

([1]) Zeitschrift für phys. Chemie, vol. V , pag. 386.

([2]) " " " " vol. XIII, pag. 452; XVI, 156 e XVII, 357.

in modo simile a quanto fece il van Bijlert. Così facendo io intendevo soltanto di esprimere in modo semplice e breve, i risultat delle mie esperienze e non mi venne neppure in mente di stabilire coi miei numeri il coefficiente di ripartizione, ben sapendo che allora avrei dovuto tener calcolo di altre circostanze e tener una via diversa.

Perciò, quando il signor Bodländer a pag. 380 della sua nota dichiara, relativamente alla V soluzione di acido salicilico in benzoico, che il coefficiente di ripartizione è 1,085 invece di 6 " numero che Ciamician e Garelli deducono dalle loro esperienze " afferma cosa non vera. Questo numero 6 infatti non si trova nelle mie pubblicazioni ed esso fu dedotto, non da me, ma dal signor Bodländer il quale, per eccesso di zelo lo ha calcolato in base ai miei risultati numerici, che non potevano servire all'uopo perchè rappresentavano una cosa ben diversa.

Rispetto alle soluzioni di fenolo in benzolo le condizioni in cui avviene la separazione dei cristalli sono più favorevoli e permettono di calcolare, con una certa approssimazione, il coefficiente di ripartizione, tanto più che sì il fenolo, come il benzile, si determinano con molta esattezza. Ed allora io, dopo aver rappresentato col solito modo i risultati ottenuti, sia per la brevità come per uniformità di metodo, ho voluto altresì vedere come variava il coefficiente di ripartizione del fenolo tra il benzolo liquido e quello solido.

Per riuscire nell'intento ho allora seguito un calcolo ben diverso, tenendo conto del benzolo liquido aderente ai cristalli, della variazione di concentrazione che avviene nell'acqua madre e di tutte le altre circostanze che il signor Bodländer gratuitamente reputò necessario di ricordarmi. Ed ho comunicato allora (vedi Gazzetta chimica, XXVI, II, pag. 116; Zeitschrift für phys. Chemie, voi. XXI, pag. 125), che questo coefficiente di ripartizione risultava uguale a 0,31 [1] per la prima esperienza e scendeva a 0,16 per quella fatta sulla soluzione più concentrata. Il calcolo allora fu riportato in disteso perchè mi parve sufficiente dichiarare che avevo seguito

[1] Il numero esatto veramente è 0,297; la eifra 0,31 è stata data in seguito ad un piccolo errore di calcolo facile a rilevarsi. Gli altri errori di stampa e di penna, che pur troppo sono contenuti nella mia nota, li ha già messi in rilievo il signor Bodländer.

lo stesso metodo impiegato da Bechmann [1] per le soluzioni di jodio in benzolo: metodo che per esattezza non mi sembra inferiore a quello seguito da Bodländer, ed i numeri trovati da questi (0,309 per la prima concentrazione e 0,198 per l'ultima) differiscono poco dai miei. La differenza, che è sensibile solo per le soluzioni più concentrate, dipende sopratutto dal fatto che col metodo di Beckmann le concentrazioni sono riferite a 100 parti di solvente, mentre Bodländer le riferisce a 100 parti di soluzione. Sonvi poi altri lievi divarii e credo non inutile riportare qui in disteso il calcolo fatto secondo i due metodi per la VI esperienza.

Composizione della soluzione.

Benzolo	gr.	31,41
Fenolo	gr.	3,877
Benzile	gr.	3,877
Peso dei cristalli separati	gr.	2,7770
In questi si trovò: *fenolo*	gr.	0,15178
" " " " *benzile*	gr.	0,1200

Calcolo secondo Beckmann.

Al benzile corrispondono grammi 0,1200 di fenolo, che son dovuti all'acqua madre. Resta fenolo in soluzione solida, 0,15178 — —0,1200=gr. 0,03178. Al benzile corrispondono gr. 0,9721 di benzolo dell'acqua madre. I cristalli perciò sono formati di:

fenolo in soluz. solida	gr.	0,03178
fenolo in acqua madre	gr.	0,1200
benzile	gr.	0,1200
benzolo dell'acqua madre	gr.	0,9721
benzolo della soluzione solida	gr.	1,5332

Calcolo secondo Bodländer.

La massa cristallina contiene di benzolo gr. 2.7770—(0,15178+ +0,1200)=2,5053. Il benzolo che rimane liquido è 31,41—2,5053= =28.9047. Il fenolo che rimane in soluzione è 3,8770—0,1518 = =3,7252. Il benzile che rimane sciolto è 3,8770—0,1200=3,757.

Ora a 3,757 di benzile sciolti corrispondono gr. 0,9232 di benzolo liquido

$$(3,757 : 28,9047 = 0,1200 : x;$$
$$x = 0,9232).$$

Ed a 3,757 di benzilo corri-

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, voi. XVII, pag. 123.

Quindi la concentrazione della soluzione solida di fenolo in benzolo, *riferita a 100 parti di benzolo solido* è 2,0728.

Dalla soluzione fatta congelare si sono separati nella massa cristallina

gr. 0,15178 di fenolo
gr. 2,5053 di benzolo

Rimangono sciolti :

gr. 3,7253 di fenolo
gr. 28,9047 di benzolo

La concentrazione della soluzione liquida, dopo la separazione dei cristalli, *riferita a 100 parti di benzolo* è uguale a 12,88.

Prima della separazione dei cristalli era uguale a 12,34. La concentrazione media, durante la separazione dei cristalli è 12,61.

Il rapporto cercato quindi risulte uguale a $\frac{2,0728}{12,61} = 0,164$.

spondono 0,1189 di fenolo in soluzione

$(3,757 : 3,7252 = 0,1200 : x;$
$x = 0,1189)$.

I cristalli quindi constano di

benzolo solido (2,5053—0,9232)= =1,5821
fenolo solido (0,1518—0,1189 = = 0,0329.

E la concentrazione della soluzione solida di fenolo in benzolo, riferita a *100 parti di soluzione solida* è uguale a 2,03

$(1,5821 + 0,0329 = 1,6150)$
$(1,6150 : 0,032 = 100 : x; \ x = 2,03)$

La composizione della soluzione liquida, dopo la separazione dei cristalli, è :

benzolo	gr. 28,9047
fenolo	gr. 3,7252
benzile	gr. 3,7570
	gr. 36,3869

Onde la concentrazione di tale soluzione in fenolo è :

$36,3869 : 3,7252 = 100 : x; \ x = 10,24$

Il rapporto cercato risulta uguale a $\frac{2,03}{10,24} = 0,198$.

Se dunque al signor Bodländer non fossero sfuggiti i due numeri

sovracitati (0,31 e 0,16) egli avrebbe compreso che non era il caso di venirmi ad insegnare come si calcola il coefficiente di ripartizione: cosa tanto più inutile in quanto che nei miei lavori avevo più volte citato le belle esperienze di Küster e di Beckmann.

Mi sia infine concesso di far rilevare che nelle note da me pubblicate in questa Gazzetta io ho fatto ben comprendere che nel calcolo da me istituito ben sapevo di non tener conto del solvente liquido contenuto nell'acqua madre, dell'aumento di concentrazione subìto da questa dopo la separazione dei cristalli e di altre circostanze che non avrei tralasciato di considerare quando avessi voluto conoscere *in modo assoluto*, e non solo relativo, la concentrazione della soluzione solida e quindi il coefficiente di ripartizione del corpo sciolto fra il solvente nei due diversi stati fisici. Un primo accenno si ha a pag. 449 della mia nota sul " Fenantrene quale solvente nella determinazione dei pesi molecolari col metodo di Raoult „. (Gazz. chim., XXIII, parte I, 1893), ed un altro a pag. 86 della mia nota " Sulle soluzioni solide formate da sostanze non isomorfe „ (Gazz. chim. XXVI, parte I, 1896). La cosa è poi spiegata chiaramente nella nota " Sulle soluzioni solide del fenolo in benzolo „. (Gazz. chim. XXVI, p. II, 1896). Di fatte a pag. 174 è detto: " Nel rappresentare i risultati io ho adottato lo stesso " metodo seguito per le soluzioni benzoiche di acido salicilico. Sic- " come io ho sempre separato una quantità di cristalli piccola ri- " spetto al totale della miscela e sempre in proporzione di questa, " così non feci altro che sottrarre dalla quantità totale di fenolo " quella di benzile. *ritenendo* la differenza uguale al fenolo in so- " luzione solida. Non tengo conto cioè del piccolo aumento in ben- " zile che subisce l'acqua madre per effetto della separazione della " piccola quantità di puro solvente. Ciò ho fatto osservare altra " volta. Volendo essere più esatti si può tener conto di queste " circostanze adottando il modo di calcolo seguito da Beckmann " ecc. . . . . . „. Nel breve sunto tedesco non potevasi certo entrare in simili particolarità, tanto più che esse si comprendono agevolmente da chi abbia una esatta conoscenza della questione.

Il signor Bodländer poi, riferendo egli stesso nella sua nota critica nel Central-Blatt (1897, Heft 3, Bd. 1, pag. 151) dice che i risultati di Ciamician e Garelli in virtù del suo esatto calcolo " *wesentlich modifiziert werden* „.

Vediamo cosa c'è di vero in un'affermazione così recisa quanto poco cortese.

I risultati ai quali io sono giunto coi citati miei lavori sono unicamente i due seguenti:

1° Che l'acido salicilico, non ostante la sua piccola somiglianza cristallografica con l'acido benzoico, *forma con esso soluzione solida.*

Ed il signor Bodländer dopo aver calcolato col suo metodo tutte le mie esperienze dice a pag. 380: " *Nur das geht mit Sicherheit aus den Versuchen hervor, dass Salicylsäure mit Benzoësäure eine feste Lösung bildet* ".

Poco prima egli dice che non si possono trarre conclusioni di sorta sulla grandezza molecolare dell' acido salicilico nel benzoico solido: ed in ciò siamo perfettamente d'accordo giacchè a me non passò mai per la mente di trarre in proposito alcuna conclusione.

2° Che il fenolo forma con il benzolo soluzione solida e che le quantità di fenolo che si depongono con il solvente sono minori quando si fanno gelare soluzioni più concentrate.

Anche queste conclusioni sono confermate pienamente dal Bodländer e si deducono dalle esperienze mie in qualsivoglia modo si faccia il calcolo. La diminuzione del fenolo in soluzione solida passando dalla prima esperienza all'ultima si manifesta perfino nella identica proporzione, tanto facendo il calcolo secondo il breve metodo da me seguito, come secondo Beckmann. Di fatto dalla mia prima esperienza risulterebbe che si depongono 23 parti di fenolo, dall' ultima solo 13. Col calcolo di Beckmann si ha, per la prima esperienza, un coefficiente di ripartizione uguale in cifra tonda a 0,30; per l'ultima esperienza un coefficiente uguale a 0,16. Ora:

$$23 : 13 = 0{,}30 : x: \qquad x = 0{,}169.$$

Nessuna modificazione dunque il signor Bodländer è riuscito a portare nei miei risultati: e nessun disaccordo esiste fra noi due finchè rimaniamo nel campo dei fatti.

In quello delle ipotesi invece il signor Bodländer non approva la spiegazione ch'io ho creduto, con la massima riserva, di poter dare al fenomeno della diminuzione del fenolo che si scioglie allo stato solido, ed egli enuncia invece un' altra ipotesi che non mi pare abbia maggior fondamento sperimentale della mia.

Faccio notare intanto, che io stesso avevo già detto che il fenomeno può ricevere altre spiegazioni taluna delle quali mi si era pure presentata alla mente, e che non è necessario attribuire il fatto unicamente alla diversa temperatura alla quale avviene la separazione dei cristalli. A pag. 118, parlando della VII esperienza ho detto di fatti: " *Riconosco che una sola di queste esperienze non può bastare come prova della spiegazione ch' io credo di poter dare al fenomeno osservato e per escludere qualsiasi altra* ".

Se io ho preferito la mia ipotesi a quella enunciata da Bodländer, secondo la quale il fenolo sciolto nel benzolo solido avrebbe peso molecolare semplice, mentre nel solvente liquido tendono a formarsi molecole complesse (fatto ben noto da tempo e comune a quasi tutti i corpi idrossilati e non solo al fenolo e al metacresolo come mostra di credere Bodländer) ciò è perchè la mia supposizione spiega un'altra particolarità di queste anomalie crioscopiche. Ho detto di fatto che essa può dar ragione del diminuire dei pesi molecolari con il crescere delle concentrazioni, fatto quasi sempre verificatosi per quelle soluzioni che sono anomale nel congelamento soltanto in causa della formazione di soluzione solida. Il fenomeno si verifica con maggiore evidenza specialmente per le soluzioni naftaliche di *indene*, di *indolo*, di *cumarone*. Queste sostanze nel solvente liquido non formano molecole complesse: perciò per esse non si può invocare la spiegazione data da Bodländer, spiegazione la quale invece, pel caso speciale del fenolo in benzolo, non è priva di valore. Per tali ragioni mi sembra che la ipotesi che sul fenomeno influisca, per lo meno in parte, la differente temperatura alla quale si separano i cristalli non si possa ritenere tanto inverosimile.

Che la temperatura influisca sul coefficiente di ripartizione è ammesso dalla teoria e fu provato sperimentalmente in special modo da Küster. Resta a vedersi se differenze di temperatura anche piccole possano, in certe condizioni, influire in modo così sensibile da spiegare i fenomeni osservati. Ciò non è ancora provato ed è solo per questo che io ho enunciato quella spiegazione con la massima riserva.

Bologna. Laboratorio di Chimica dell'Università, Febbraio 1897.

Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni.

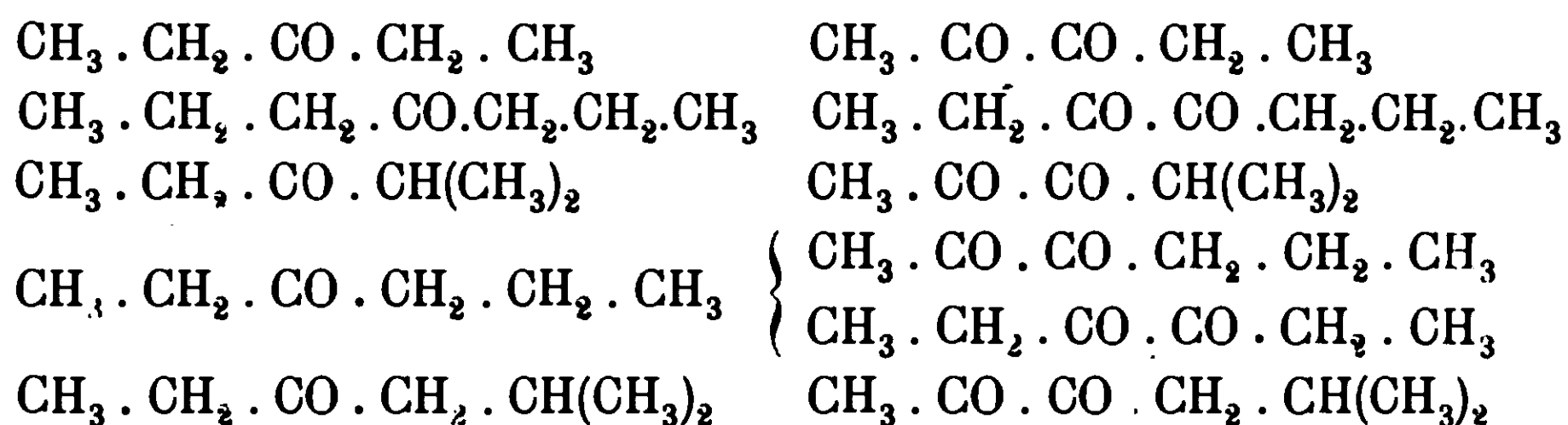
II. Chetoni alifatici $R . CH_2 . CO . CH_2 . R'$.

di M. FILETI e G. PONZIO.

(*Giunta il 3 dicembre 1896*).

In una precedente memoria [1] ci siamo occupati dell'azione dell'acido nitrico sopra i chetoni della formola $CH_3 . CO . CH_2 . R$ ed abbiamo dimostrato che essi si trasformano sempre in α-dichetoni e che l'ossidazione si porta sul gruppo metilenico legato al carbonile e mai sul metilico. Nella presente memoria rendiamo conto delle esperienze fatte con chetoni alifatici contenenti due radicali alcoolici identici o diversi tra loro, ma non il gruppo metile legato al carbonile. Infatti, nel caso di chetoni misti era interessante di constatare se il gruppo metilenico che si ossida è quello appartenente al radicale alcoolico più ricco in carbonio od a quello meno ricco.

Le condizioni nelle quali l'ossidazione si fece sono quelle stesse indicate nella memoria avanti citata. I chetoni adoperati e gli α-dichetoni ottenuti sono i seguenti :

$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_3$	$CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_3$
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3 . CH_2 . CO . CO .CH_2.CH_2.CH_3$
$CH_3 . CH_2 . CO . CH(CH_3)_2$	$CH_3 . CO . CO . CH(CH_3)_2$
$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$	$\begin{cases} CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3 \\ CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_3 \end{cases}$
$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$	$CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$

Il palmitone non reagì con acido nitrico.

Nei primi tre casi si poteva prevedere la formazione di un solo α-dichetone, ed un solo ne abbiamo difatti ottenuto. Dall' etilpropilchetone si possono prevedere due α-dichetoni, e si formano ambedue in quantità presso a poco eguali. Finalmente dall'etilisobutilchetone possono derivare due α-dichetoni, ma ne abbiamo avuto uno solo, oltre ad una piccolissima quantità (1 p. $^0/_0$ circa) di una diossima che, come sarà detto nella parte sperimentale, non fu potuta caratterizzare. Però da questi due ultimi casi, gli unici in

[1] Gazz. chim. 1895, **25**, I, 233.

cui si potevano formare due α-dichetoni isomeri, noi non siamo autorizzati a generalizzare, a stabilire cioè se in tutti i chetoni misti contenenti l'aggruppamento $CH_2 . CO . CH_2$, l'ossidazione si porterà sopra amendue i gruppi metilenici o sopra uno solo, tanto più che dall'etilpropilchetone si ebbero due dichetoni e dall'etilisobutilchetone se ne ebbe uno. Ci proponiamo di risolvere questa questione studiando altri chetoni.

In quanto ai dinitroidrocarburi (1) che si producono nell'azione dell'acido nitrico sui chetoni grassi, siamo già ora in grado di poter affermare che *si forma sempre il dinitrocomposto derivante dal radicale alcoolico al quale appartiene il gruppo metilene che si trasforma in carbonile.* Così, dall'etilisopropil- e dall'etilisobutilchetone, che dànno rispettivamente acetilisobutirile e acetilisovalerile, si forma dinitroetano, mentre che dall'etilpropilchetone, che dà un miscuglio di acetilbutirile e dipropionile, si ottengono dinitroetano e dinitropropano. Il dietil- e il dipropilchetone, essendo simmetrici, non possono dare rispettivamente che un solo α-dichetone (acetilpropionile o propionilbutirile) e quindi un solo dinitroidrocarburo (dinitroetano o dinitropropano).

Nella precedente memoria, nella quale avevamo esaminato esclusivamente chetoni della formola $CH_3 . CO . CH_2 . R$, avevamo detto che si forma sempre il dinitroderivato del radicale alcoolico più ricco in carbonio (2); tale enunciato vale soltanto pei chetoni che contengono il metile legato al carbonile, poichè l'ossidazione si porta sul gruppo CH_2 il quale, in essi, appartiene al radicale alcoolico più elevato, ma, come abbiamo visto, non è applicabile agli altri chetoni. Quindi si deve considerare come generale soltanto la regola su enunciata, perchè comprende tutti i chetoni grassi, qualunque siano i radicali alcoolici in essi contenuti.

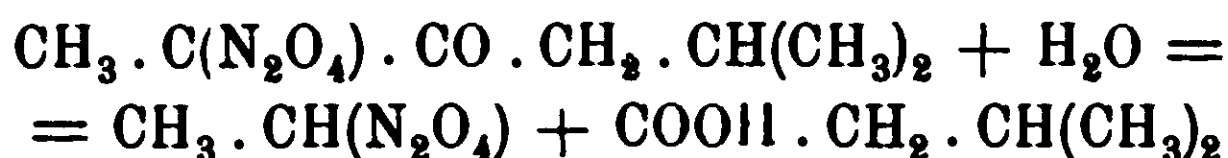
Tra i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'etilisopropil- ed etilisobutilchetone, abbiamo ottenuto, in discreta quantità, nuovi corpi che non siamo riusciti ad isolare operando con gli altri chetoni. Essi hanno la formola $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH(CH_3)_2$ e

(1) Ripetiamo anche qui ciò che abbiamo detto nella memoria precedente, che adoperiamo provvisoriamente questo nome, ma non crediamo probabile che tali corpi contengano due gruppi NO_2.

(2) Anche Chancel (Comptes rendus, 1882, 94, 402) era arrivato alla stessa conclusione.

$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$, si possono quindi considerare come acildinitroetani, e son solidi, insolubili nell' acqua, di odore canforato e cristallizzano con grande facilità. Furono ottenuti pure da uno di noi per l'azione del tetrossido d'azoto sugli isonitrosochetoni in soluzione eterea ([1]).

Tali corpi sono specialmente caratterizzati dalla tendenza ad assorbire una molecola di acqua per decomporsi io dinitroidrocarburo ed acido grasso:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2 + H_2O =$$
$$= CH_3 . CH(N_2O_4) + COOH . CH_2 . CH(CH_3)_2$$

e la decomposizione avviene così facilmente in certi casi, come nel propionildinitroetano $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH_3$ ([2]), che la sostanza, conservata in boccettina chiusa con tappo smerigliato, si liquefà in pochi giorni, decomponendosi per l'azione dell'umidità atmosferica in dinitroetano e acido propionico; se nella boccettina si mette un tubetto contenente anidride fosforica, in modo a mantenere sempre secco l'ambiente, la decomposizione non ha più luogo.

L'isobutiril- e l'isovalerildinitroetano da noi preparati, agiscono meno facilmente coll'acqua, ma a lungo andare l'umidità atmosferica decompone anch'essi nel modo già indicato. Messi in sospensione nell' acqua, alla temperatura ordinaria restano per qualche tempo inalterati, e quindi si possono lavare, disseccandoli però prontamente nel vuoto in presenza di acido solforico; a caldo la decomposizione avviene subito. Con maggiore facilità agiscono l'alcool acquoso, i carbonati e specialmente gli idrati alcalini e l'ammoniaca, mentre che i bicarbonati e gli acidi diluiti agiscono solo dopo qualche tempo. Verso gli acidi non contenenti acqua le sostanze di cui è parola si mostrano molto resistenti: si possono difatti sciogliere negli acidi solforico e acetico concentrati e riprecipitarli con acqua inalterate. Resistono anche, in soluzione eterea, all'acido cloridrico secco.

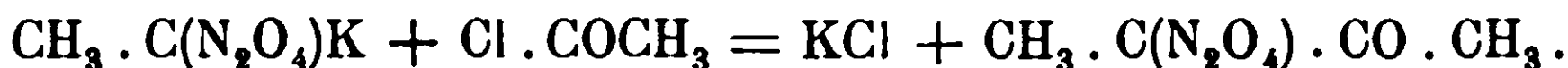
([1]) Vedi Ponzio, memoria seguente.

([2]) Questo fu esclusivamente ottenuto per l'azione del tetrossido d'azoto sull' isonitrosodietilchetone. Non lo abbiamo riscontrato fra i prodotti di ossidazione del dietilchetone con acido nitrico, e ciò si spiega avuto riguardo alla facilità colla quale si decompone coll'acqua.

Onde avere qualche altro indizio sulla costituzione di questi nuovi composti, li abbiamo assoggettati all'azione di alcuni reattivi, operando in special modo sull'isovalerildinitroetano, perchè lo avemmo in maggiore quantità.

Con zinco ed acido acetico glaciale alla temperatura ordinaria non si altera. Scaldandolo con anilina, nella speranza che questa agisse sul carbonile preesistente nel chetone o sopra un eventuale gruppo $—O.NO_2$ come sui nitrosati, non si ebbero prodotti definiti. Con acido cianidrico anidro non reagì. Scaldato con tricloruro o con pentacloruro di fosforo verso 150°, rimase inalterato, ma quest'ultimo lo carbonizzò completamente a 170°.

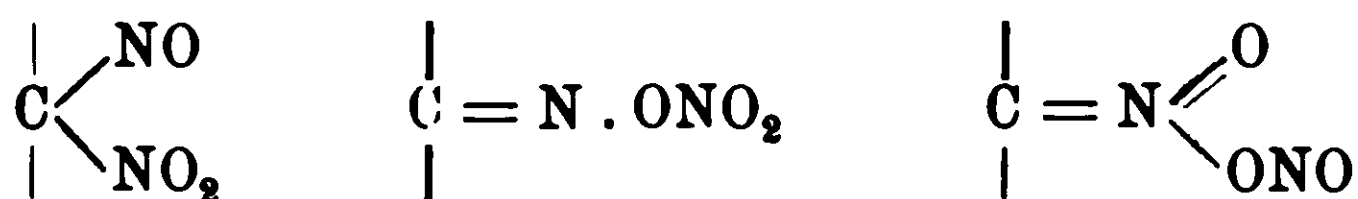
Questi saggi ed altri ancora che non riferiamo perchè, come i precedenti, ci diedero risultati negativi, non forniscono nessuna idea sulla costituzione delle sostanze in parola. Decomponendosi esse così nettamente per idrolisi in dinitroidrocarburo e acido grasso, tentammo di prepararle sinteticamente dai cloruri dei radicali acidi e dai sali potassici dei dinitroidrocarburi; infatti, se è vero che in questi ultimi il potassio è legato direttamente al carbonio, doveva presumibilmente avvenire la reazione espressa dalla seguente equazione:

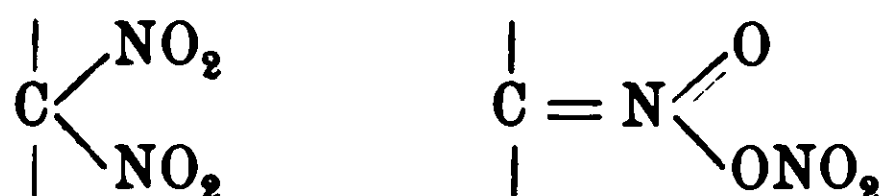
$$CH_3.C(N_2O_4)K + Cl.COCH_3 = KCl + CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_3.$$

Noi ottenemmo però, mescolati con dinitroidrocarburi, liquidi che non riuscimmo a purificare, che si decompongono con grande facilità coll'acqua o cogli alcali in dinitroidrocarburo ed acido grasso, e che probabilmente son da considerare come veri eteri, nei quali il legame fra i due radicali è fatto per mezzo dell'ossigeno; nulla dunque possiamo dire di certo su questo argomento, sul quale ci proponiamo di ritornare, ma sembrerebbe da queste esperienze preliminari, che i sali dei dinitroidrocarburi provenissero da una forma ossidrilica, precisamente come alcuni chimici hanno supposto pei mononitrocomposti.

Riassumendo, l'unica cosa che ci pare fuor di dubbio intorno alla struttura di questi nuovi corpi, è che il gruppo CO sia legato direttamente al carbonio del radicale contenente il complesso N_2O_4. Infatti essi si formano da corpi in cui questo legame già esiste, e cioè dai chetoni per l'azione dell' acido nitrico e dagli isonitroso-

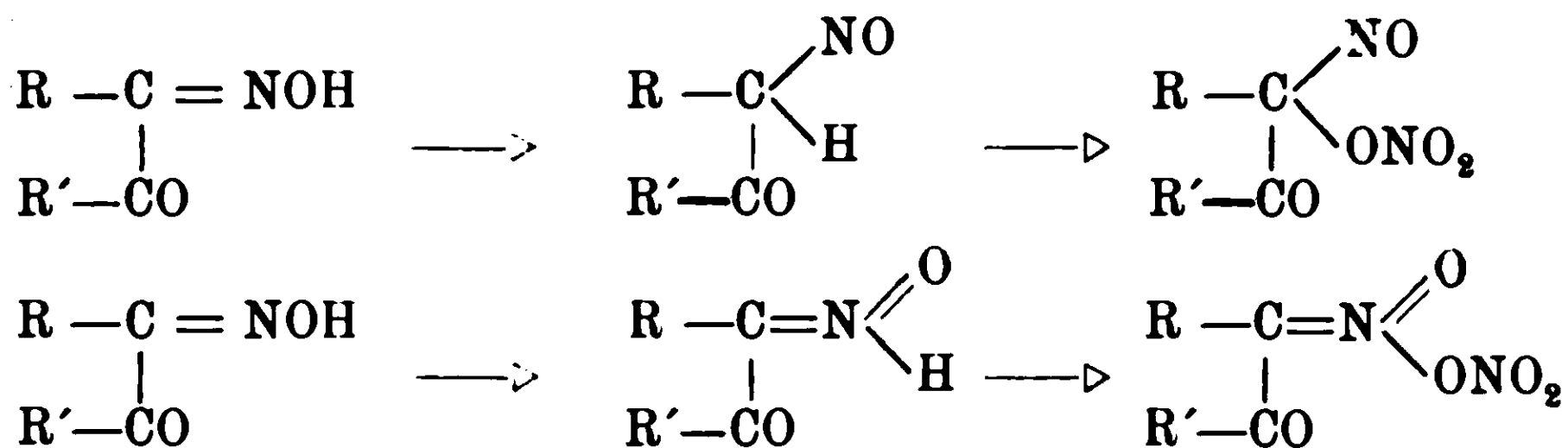
chetoni per l'azione del tetrossido d'azoto. Se poi i due atomi di azoto siano legati tra di loro, o direttamente al carbonio, o ad esso per mezzo dell'ossigeno, non possiamo asseverare, poichè tutte le nostre esperienze fatte in proposito, o hanno lasciato la sostanza indecomposta, o l'hanno trasformata in acido grasso e in dinitro-idrocarburo.

Il tetrossido d'azoto agisce sulle chetossime in vari modi. Nella pinacolinossima sostituisce il gruppo NOH con quello N_2O_2 (¹). Nelle chetossime alifatiche l'isonitrosogruppo è sostituito con N_2O_3 costituendo i pseudonitroli (²) in cui non è ancora ben certo quale dei tre aggruppamenti seguenti si trovi:

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown NO_2\end{matrix} \qquad \overset{|}{\underset{|}{C}} = N.ONO_2 \qquad \overset{|}{\underset{|}{C}} = N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown ONO\end{matrix}$$

Finalmente sulla benzofenon- e acetofenonossima (³) il tetrossido d'azoto agisce introducendo, al posto del gruppo NOH, il complesso N_2O_4, e formando dinitroidrocarburi secondari, nei quali alcuni chimici ammettono uno di questi gruppi:

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown NO_2\end{matrix} \qquad \overset{|}{\underset{|}{C}} = N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown ONO_2\end{matrix}$$

Gli isonitrosochetoni alifatici si comportano verso il tetrossido d'azoto come la benzofenonossima, poichè al posto di NOH viene N_2O_4, e tra le varie ipotesi che si possono fare, si può anche supporre che la trasformazione dell'isonitrosochetone proceda in uno dei modi seguenti:

$$\begin{matrix}R-C=NOH\\ |\\ R'-CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R-C\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown H\end{matrix}\\ |\\ R'-CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R-C\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown ONO_2\end{matrix}\\ |\\ R'-CO\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R-C=NOH\\ |\\ R'-CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R-C=N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}\\ |\\ R'-CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R-C=N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown ONO_2\end{matrix}\\ |\\ R'-CO\end{matrix}$$

(¹) Scholl, Berichte, 1895, **28**, 1861.
(²) Scholl, Berichte, 1888, **21**, 509.
(³) Scholl, Berichte, 1890, **23**, 3490.

A queste formolo, che crediamo tra le più probabili, non diamo però maggiore importanza di quella che merita una semplice ipotesi, varie altre potendosene immaginare. La resistenza che presentano tali sostanze verso certi reattivi e la facilità colla quale, invece, si decompongono coll'acqua, costituiscono una grande difficoltà allo studio di questi corpi, la cui costituzione è strettamente legata con quella, ancora ignota, dei dinitroidrocarburi, dei quali si possono considerare come acilderivati.

È appena necessario di accennare che, l'aver riscontrato gli acildinitroidrocarburi tra i prodotti dell'ossidazione dei chetoni con acido nitrico, nulla ci obbliga a modificare intorno alla ipotesi sull'andamento della reazione, formulata e dimostrata nella precedente memoria, cioè che si producano prima gli isonitrosochetoni i quali in parte, per idrolisi, dànno i dichetoni, ed in parte si trasformano in dinitroidrocarburi e acido grasso passando, secondo Behrend e Tryller, per gli acidi nitrolici. Dobbiamo soltanto aggiungere che una porzione dell'isonitrosochetone, reagendo coll'ipoazotide proveniente dalla riduzione dell'acido nitrico, forma gli acildinitroidrocarburi i quali o rimangono, almeno in parte, inalterati o, se sono troppo facilmente decomponibili dagli acidi diluiti, si decompongono completamente in dinitroidrocarburo e acido grasso.

Parte sperimentale.

Dietilchetone.

L'ossidazione fu fatta nelle precise condizioni indicate a pag. 237 della nostra memoria avanti citata; essa è molto energica ed il liquido prende già a freddo la colorazione rosso bruna. Trattando con acqua, questa scioglie il dichetone lasciando indisciolto il dinitroetano.

La soluzione acquosa si distilla, il distillato giallo si tratta con cloridrato di idrossilamina e si scalda leggermente, per il che tosto si decolora separandosi, col riposo, la diossima dell'acetilpropionile, che rappresenta il 24 p. $^0/_0$ del chetone adoperato.

Cristallizzata due volte dall'alcool acquoso, si ha in laminette splendenti, fusibili a 172-173^0, e non a 171^0 come anche noi avevamo ritenuto nella precedente memoria.

Gr. 0,1137 di sostanza fornirono cc. 20,7 di azoto ($H_0 = 748,16'$ $t = 13^{\circ}$), ossia gr. 0,024208.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}N_2O_2$
Azoto	21,12	21,53

Il dinitroetano, separato dalla soluzione acquosa gialla, si mette in sospensione in acqua, si alcalinizza fortemente con carbonato potassico, si estrae bene con etere per allontanare ogni traccia di sostanze insolubili in carbonato, si acidifica con acido cloridrico (che deve esser diluito per non decomporre il dinitroidrocarburo), si estrae subito con etere, la soluzione eterea si lava accuratamente con acqua sino ad eliminazione completa dell' acido cloridrico, si allontana il solvente ed il residuo si distilla col vapore. Alla distillazione passa il dinitroetano il quale si trasforma in sale potassico mettendolo in sospensione in acqua ed aggiungendo un piccolissimo eccesso di carbonato potassico : la soluzione, concentrata a bagno maria, lascia depositare il sale in prismetti gialli, nei quali fu constatata la proprietà caratteristica del dinitroetanpotassio di arrossarsi alla luce, ripiendendo il colore primitivo nell'oscurità. Il rendimento è del 7 p. $^0/_0$ del chetone impiegato ([1]).

Gr. 0,1189 di sostanza fornirono gr. 0,0649 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,46	24,68

Dipropilchetone.

La reazione è poco energica. Si lava il prodotto con acqua e soluzione di nitrato potassico (l. c. pag. 237), le acque nitriche e quelle di lavatura si distillano col vapore, e si tratta il distillato con cloridrato di idrossilamina.

([1]) Qui non è fuor di luogo osservare che è assolutamonte necessario seguire il procedimento sopra indicato per purificare il dinitroidrocarburo, perchè le sostanze estranee, che eventualmente può contenere, provocano la resinificazione del sale potassico durante lo svaporamento della sua soluzione.

L' olio giallo, contenente la più gran parte del dichetone ed il dinitropropano, si tratta con soluzione di carbonato potassico, si estrae con etere, e, dalla soluzione alcalina, si ricava il dinitropropano nel modo stato detto pel dinitroetano.

Distillando la soluzione eterea separata dal liquido alcalino, resta un olio giallo che si tratta con soluzione acquosa di quantità equimolecolari di cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico e si lascia in riposo per qualche tempo. Si formano cosi la diossima del dichetone e l'ossima del dipropilchetone rimasto inalterato. Si distilla col vapore interrompendo l' operazione quando comincia a passare la diossima, il cui rendimento complessivo è di circa il 35 p. %.

Il distillato contiene dipropilchetossima e quantità non trascurabile di dinitropropano che l'etere ha trasportato dalla soluzione alcalina. Per ricuperare il dinitroidrocarburo, si alcalinizza con idrato potassico, si lava la soluzione ripetutamente con etere onde allontanare la chetossima, si acidifica con acido cloridrico e si estrae nuovamente con etere.

Il rendimento complessivo in dinitropropanpotassio è del 28 p. %.
Gr. 0,2191 di sostanza fornirono gr. 0,1094 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_3H_5KN_2O_4$
Potassio	22,42	22,67

Il dichetone che si ottiene dall' ossidazione del dipropilchetone $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ è il propionilbutirile $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ finora non stato preparato. Descriviamo quindi la sua diossima ed il suo osazone.

Propionilbutirildiossima.—La diossima ottenuta si lava con benzina a freddo e si cristallizza dall'alcool acquoso, in cui è discretamente solubile a caldo e poco a freddo. Si ha così in laminette splendenti, fusibili a 167-168°.

Gr. 0,2802 di sostanza fornirono cc. 42 di azoto ($H_0 = 750,04$, $t = 15°$), ossia gr. 0,048856.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_{14}N_2O_2$
Azoto	17,41	17,72

È solubilissima anche a freddo nell'alcool, nell'etere e nell'acetone, pochissimo, sia a caldo che a freddo, nell'acqua, nella benzina e negli eteri di petrolio. Distillata con acido solforico al 20 p. % si trasforma nel corrispondente dichetone, olio giallo, più leggiero dell'acqua ed in essa difficilmente solubile.

Propionilbutirilosazone. — Si scalda a ricadere il propionilbutirile colla quantità teorica di fenilidrazina sciolta in alcool, dopo qualche ora si svapora l'alcool, si lava il residuo con eteri di petrolio e si cristallizza il prodotto dall'alcool acquoso. Lo si ha così in laminette splendenti, leggermente brune e fusibili a 106°.

Gr. 0,1535 di sostanza fornirono cc. 24,8 di azoto ($H_0 = 737,29$, $t = 14°$), ossia gr. 0,028405.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{24}N_4$
Azoto	18,49	18,18

È molto solubile anche a freddo nell'alcool, etere, benzina, solfuro di carbonio, insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio.

Palmitone.

Il palmitone non reagisce coll'acido nitrico nelle condizioni nelle quali si operò cogli altri chetoni. Scaldato in tubo chiuso con acido della densità 1,48 per 8 ore a 100°, diede prodotti di decomposizione non volatili col vapore e nè dichetone, nè dinitroidrocarburo.

Etilpropilchetone.

In questa nitrazione, che procede nel modo consueto, si ottengono, come è già stato accennato, due dichetoni e due dinitroidrocarburi.

Le acque nitriche e quelle di lavatura, distillate col vapore, dànno un po' di dichetone che si trasforma in diossima per trattamento con cloridrato di idrossilamina.

L'olio giallo si tratta con carbonato potassico, si estrae con etere e si ricava nel modo solito il dinitroidrocarburo dalla soluzione

alcalina. La soluzione eterea si distilla, il residuo si tratta con una soluzione acquosa di quantità equimolecolari di cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, si lascia in riposo e si distilla poi col vapore per separare l' etilpropilchetossima dal miscuglio delle diossime non volatili, le quali rappresentano il 32 p. $^0/_0$ del chetone adoperato.

Miscela delle diossime. — Che i due dichetoni isomeri risultanti dall'ossidazione dell'etilpropilchetone siano α-dichetoni, risulta dal fatto che ad essi corrispondono diossime, solubili senza colorazione negli idrati alcalini. Il miscuglio delle diossime da noi ottenuto, lavato con benzina, si fonde, senza ulteriore purificazione, a 151-152^0 ed all'analisi diede numeri concordanti colla formola $C_6H_{12}N_2O_2$.

Gr. 0,3268 di sostanza fornirono cc. 54,5 di azoto (H_0 = 741,05, t = 13^0), ossia gr. 0,063102.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,27	18,94

Che realmente si tratti di un miscuglio, risulta dal fatto che, per successive cristallizzazioni dall' alcool acquoso, si ottengono porzioni fusibili rispettivamente a 156-159^0 ed a 160-166^0. Però ad una separazione completa dei due isomeri non si arriva per cristallizzazione dall' alcool; migliori risultati si ottengono invece cogli osazoni.

Le due porzioni predette furono distillate separatamente con acido solforico al 20 p. $^0/_0$ secondo le indicazioni di Pechmann, e i dichetoni ottenuti furon trasformati in osazoni, facendoli bollire con fenilidrazina in soluzione alcoolica. Cristallizzando i prodotti dall' alcool, si ottenne, dalla porzione corrispondente alla diossima fondente più alto, un osazone fusibile a 135-136^0, e dall'altra un osazone isomero col precedente, fondente a 160-161^0 rammollendosi qualche grado prima. Tutti e due questi corpi hanno una composizione corrispondente alla formola grezza $C_{18}H_{22}N_4$, infatti:

I. gr. 0,1852 di osazone fusibile a 135-136^0 fornirono cc. 30,5 di azoto (H_0 = 750,28, t = 13^0), ossia gr. 0,035770.

II. gr. 0,2711 di osazone fusibile a 160-161^0 fornirono cc. 44,7 di azoto (H_0 = 741,41, t = 14^0), ossia gr. 0,051488.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{18}H_{22}N_4$
	I.	II.	
Azoto	19,31	18,99	19,04

L' osazone fondente a 135–136° è identico con quello già conosciuto dell'acetilbutirile (1); l'altro fondente a 160–161° deriva certamente dal dichetone ancora ignoto dipropionile (2) ed è in prismi gialli, poco solubili nell'alcool, i quali si colorano in bruno alla luce.

Dunque dalla ossidazione dell' etilpropilchetone $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$ si formano acetilbutirile $CH_3 . CO . CO . CH_2 CH_2 . CH_3$ e dipropionile $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_3$.

Miscela dei sali potassici dei dinitroidrocarburi.—Come si ottennero due dichetoni, così si ebbero due dinitroidrocarburi e precisamente il dinitroetano ed il dinitropropano.

Il miscuglio dei sali potassici si espose alla luce diretta del sole, con che alcuni cristalli diventarono rossi (quelli del dinitroetanpotassio) e gli altriconservarono il loro colore, per modo da renderne facile la separazione meccanica. Il sale rosso ridiventò lentamente giallo nell' oscurità, e non vi è alcun dubbio che sia dinitroetanpotassio, malgrado che non si sia potuto analizzare, perchè si decompose nel tentare di purificarlo. Il sale rimasto giallo fu cristallizzato dall'acqua e riconosciuto per dinitropropanpotassio.

Gr. 0,2360 di sostanza fornirono gr. 0,1179 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_3H_5KN_2O_4$
Potassio	22,39	22,67

Etilisopropilchetone.

Il prodotto della nitrazione si tratta con acqua in imbuto a robinetto: lasciando il tutto in riposo in luogo freddo, dall' olio che

(1) Pechmann, Berichte, 1889, **22**, 2119.

(2) Questo corpo rappresenta il vero dipropionile. La sostanza indicata sotto tale nome da Nasini e Anderlini (Gazz. chim., 1894, **24**, I, 162) fu riconosciuta in seguito da quest'ultimo per dipropionato di dietilacetilenglicole.

galleggia si separano dopo breve tempo lunghi ed abbondanti aghi incolori (A).

Le acque nitriche, giallognole, si diluiscono e si distillano col vapore. Passa un olio giallo per dichetone che, trattato con cloridrato di idrossilamina e scaldato leggermente, dà, dopo un certo tempo, una sostanza bianca, quasi completamente solubile in benzina. La piccola porzione insolubile si fonde a 155-158^0 ed è diossima; la parte solubile cristallizza dall'acqua in splendidi aghi fusibili a 85-94^0.

Gr. 0,2250 di sostanza fornirono cc. 20,7 di azoto (H_0 = 735,17, t = 13^0), ossia gr. 0,023783.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}NO_2$
Azoto	10,57	10,85

Essa è una miscela delle due monossime dell'acetilisobutirile, l'una $CH_3.CO.C(NOH).CH(CH_3)_2$ fusibile a 75^0 [1], l'altra $CH_3.C(NOH).CO.CH(CH_3)_2$ a 94^0 [2]; trattata infatti con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico in quantità equimolecolari, dà una sola diossima, cioè quella corrispondente all'acetilisobutirile.

L'olio giallo, contenente in sospensione la sostanza solida (A), fu separato da questa per filtrazione su lana di vetro e distillato col vapore. Le porzioni più facilmente volatili contengono specialmente dichetone ed etilisopropilchetone inalterato. Trattandole prima con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico e poi, per completare la reazione, con cloridrato di idrossilamina e idrato sodico, e agitando con etere, questo trasporta la diossima dell'acetilisobutirile, identica con quella preparata da Ponzio, e l'etilisopropilchetossima, che si allontana per distillazione col vapor d'acqua.

Gr. 0,2334 di sostanza fornirono cc. 38,9 di azoto (H_0 = 750,28, t = 14^0), ossia gr. 0,044605.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,11	18,94

[1] Westemberger, Berichte, 1884, 16, 2991.

[2] Questo isonitrosochetone e la diossima corrispondente si trovano descritti nella memoria di Ponzio sull'azione del tetrossido d'azoto sugli isonitrosochetoni.

Le porzioni dell'olio più difficilmente volatili, contengono principalmente dinitroetano: si alcalinizzano con carbonato potassico e, dopo ripetuti lavamenti con etere, si ricava, nel modo più volte accennato, il sale potassico del dinitroidrocarburo.

Gr. 0,2687 di sostanza fornirono gr. 0,1448 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,57	24,68

La sostanza solida (A) che si era separata pel riposo dall'olio giallo, si cristallizza dal solfuro di carbonio, dove è pochissimo solubile a freddo. Si ha così in finissimi aghi, fusibili a 58°, di odore canforato, solubili nei solventi organici.

I. gr. 0,2850 di sostanza fornirono gr. 0,3969 di anidride carbonica e gr. 0,1420 di acqua.

II. gr. 0,3131 di sostanza fornirono cc. 39,6 di azoto (H_0=744,16, t = 14°), ossia gr. 0,045784.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_6H_{10}N_2O_5$
Carbonio	37,98	—	37,89
Idrogeno	5,05	—	5,26
Azoto	—	14,62	14,73

La sua composizione corrisponde dunque a quella di un isobutirildinitroetano $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH(CH_3)_2$. Il suo comportamento verso i reattivi è lo stesso di quello che sarà indicato pel suo omologo superiore, ma la sua resistenza all'azione dell'acqua è un po' minore.

Etilisobutilchetone.

La nitrazione è abbastanza viva, ma va nel solito modo. Aggiungendo acqua e lasciando il tutto in luogo freddo, dall'olio soprastante si separa una sostanza solida (A). Si può anche estrarre l'olio agitando con etere, disseccare la soluzione eterea su solfato sodico deacquificato, distillare il solvente ed abbandonare a sè stesso

il residuo oleoso, con che dopo breve tempo comincia la separazione della sostanza solida sopradetta.

L'olio, separato dalla parte solida per decantazione o per filtrazione su lana di vetro, e che contiene il dinitroidrocarburo, il dichetone e l'etilisobutilchetone inalterato, si mette in sospensione in acqua e si tratta con carbonato sodico e cloridrato di idrossilamina, lasciandolo qualche tempo in riposo in luogo tiepido (con che si forma specialmente la monossima) e poi con altro cloridrato di idrossilamina in presenza di eccesso di idrato sodico.

Poichè dall'etilisobutilchetone $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$ si può (come nel caso dell'etilpropilchetone) prevedere la formazione di due dinitroidrocarburi, cioè del dinitroetano e del dinitroisobutano, così abbiamo sottoposto alla distillazione frazionata col vapor d'acqua il dinitroderivato ottenuto nel solito modo dal liquido alcalino: trasformando in sale potassico le diverse porzioni, abbiamo riconosciuto che si forma soltanto dinitroetano; infatti i sali potassici preparati dalle porzioni estreme della distillazione frazionata, si comportarono alla luce come il dinitroetanpotassio e diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,1973 di sostanza fornirono gr. 0,1071 di solfato potassico.
II. gr. 0,1840 di sostanza fornirono gr. 0,1006 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
	I.	II.	
Potassio	24,33	24,50	24,68

Come pei dinitroidrocarburi, si può anche prevedere la formazione di due dichetoni isomeri, l'acetilisovalerile $CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ e il propionilisobutirile $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH(CH_3)_2$. La diossima ottenuta come è detto sopra, cristallizzata dalla benzina, nella quale è poco solubile, e poi dall' alcool acquoso, si ebbe in aghi splendenti fusibili a 171-172^0 come la diossima dell' acetilisovalerile [1].

Gr. 0,1952 di sostanza fornirono cc. 29,7 di azoto ($H_0 = 746,04$, $t = 15^0$), ossia gr. 0,035293.

[1] Pechmann, Berichte, 1889, **22**, 2123.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_{11}N_2O_4$
Azoto	18,08	17,72

Siccome però quasi tutte le diossime degli α-dichetoni hanno press' a poco lo stesso punto di fusione e non si conosce quella corrispondente al propionilisobutirile, così, per identificare con tutta sicurezza la diossima da noi ottenuta, l' abbiamo trasformata nel corrispondente dichetone col metodo di Pechmann per le diossime di peso molecolare elevato ([1]), e da questo abbiamo ottenuto un osazone fondente a 116°, identico quindi cou quello dell'acetilisovalerile ([2]).

Distillando le acque madri benziniche di cristallizzazione della diossima , restò piccolissima quantità (circa gr. 0,4 da gr. 40 di etilisobutilchetone) di una sostanza molto solubile in benzina , fusibile a 125-126° e che, da una determinazione di azoto, pare isomera coll' acetilisovalerildiossima (trovato N = 17,40 , calcolato N=17,72 p. %). Noi ne abbiamo avuto troppo poco per purificarla completamente e farne la determinazione di carbonio e di idrogeno e per trasformarla in osazone onde caratterizzarla in modo sicuro; però, avuto riguardo al punto di fusione troppo basso, ci pare poco probabile che derivi dal propionilisobutirile, cioè dall' altro dichetone del quale si potrebbe prevedere la formazione. Conviene dunque ritenere, fino a prova contraria, che nell'ossidazione dell'etilisobutilchetone si formi un solo dichetone (l'acetilisovalerile), e in quanto alla piccolissima quantità di sostanza fondente a 125-126°, non ci crediamo nemmeno autorizzati a supporre che si tratti di uno stereoisomero dell'acetilisovalerildiossima, poichè non abbiamo potuto fare alcuna esperienza in proposito.

La sostanza solida (A) che si separa col riposo dal prodotto della reazione, e della quale è stata fatta parola in principio, cristallizzata dagli eteri di petrolio bollenti fra 50° e 80°, rappresenta il 7 p. % del chetone adoperato. Essa corrisponde alla formola $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$ di un isovalerildinitroetano.

([1]) Pechmann, Berichte, 1889, **22**, 2132.
([2]) Pechmann, Berichte, 1889, **22**, 2123.

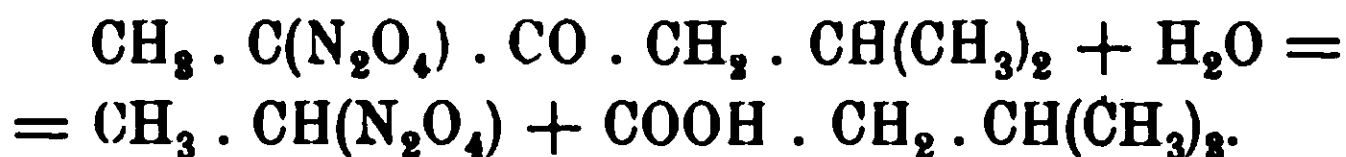
I. gr. 0,2839 di sostanza fornirono gr. 0,4305 di anidride carbonica e gr. 0,1153 di acqua.

II. gr. 0,2515 di sostanza fornirono cc. 30 di azoto (H_0= 732,17, t = 15°), ossia gr. 0,034057.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_7H_{12}N_2O_6$
Carbonio	41,35	—	41,17
Idrogeno	6,07	—	5,88
Azoto	—	13,93	13,72

È in larghe lamine, di odore leggermente canforato, molto solubili nei solventi organici, poco però negli eteri di petrolio. È poco stabile in presenza di acqua, e bollita con essa o con alcool ordinario si decompone in acido isovalerianico e dinitroetano:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2 + H_2O =$$
$$= CH_3 . CH(N_2O_4) + COOH . CH_2 . CH(CH_3)_2.$$

Anche lasciandola in boccetta chiusa, dopo qualche tempo si sente l'odore dell'acido valerianico e si vedono piccole goccioline oleose aderenti alle pareti. Colle soluzioni dei carbonati e idrati alcalini, la decomposizione avviene molto facilmente, e col bicarbonato sodico assai lentamente.

Cogli acidi diluiti e freddi si decompone meno prontamente che cogli alcali; all'azione degli acidi non contenenti acqua resiste, infatti si scioglie nell'acido solforico concentrato e nell'acido acetico glaciale, e riprecipita per aggiunta di acqua.

Scaldata in tubo chiuso con eccesso di tricloruro di fosforo a 150° rimase inalterata, manifestandosi soltanto un leggiero imbrunimento del liquido. Non si alterò nemmeno per riscaldamento alla stessa temperatura con pentacloruro di fosforo, ma a 170° si carbonizzò completamente.

Con acido cianidrico anidro non reagì.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1896.

Azione del tetrossido d'azoto sugli isonitrosochetoni;

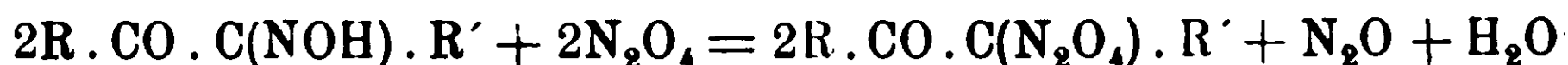
di GIACOMO PONZIO.

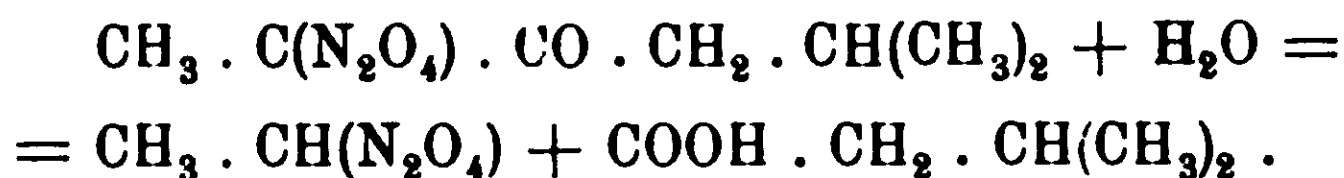
(*Giunta il 3 dicembre 1896*).

L'azione del tetrossido d'azoto sulle ossime fu studiato in varii lavori da Scholl [1] e ultimamente da Born [2]: secondo questi chimici l' isonitrosogruppo è sostituito nella pinacolinossima col gruppo N_2O_2, nelle chetossime alifatiche col gruppo N_2O_3, e nella benzofenon- e acetofenonossima col complesso N_2O_4.

Io ho fatto agire il tetrossido d'azoto sugli isonitrosochetoni alifatici R . CO . C(NOH) . R′ ed ho trovato che la reazione è in certo qual modo analoga all'ossidazione dei chetoni con acido nitrico [3]; invero risultano anche qui dichetoni, acildinitroidrocarburi, e quantità variabili di acidi grassi e di dinitroidrocarburi provenienti dalla decomposizione delle sostanze precedenti.

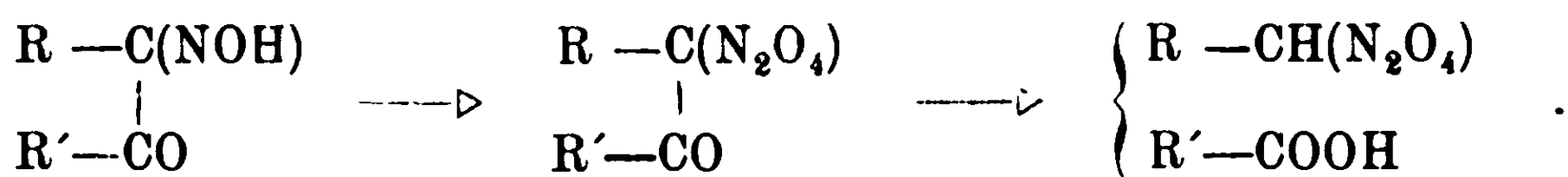
La formazione degli acildinitroidrocarburi si può esprimere coll'equazione seguente:

$$2R.CO.C(NOH).R' + 2N_2O_4 = 2R.CO.C(N_2O_4).R' + N_2O + H_2O$$

ma non ho constatato se il gas che si sviluppa sia realmente protossido d'azoto. La proprietà più notevole di questi corpi, sulla costituzione dei quali, assieme al prof. Fileti, ho fatto alcune considerazioni nella seconda delle memorie avanti citate sulla trasformazione dei chetoni in α-dichetoni, è quella di decomporsi per idrolisi in acido grasso e dinitroidrocarburo:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2 + H_2O =$$
$$= CH_3 . CH(N_2O_4) + COOH . CH_2 . CH(CH_3)_2 .$$

Quindi il passaggio da un isonitrosochetone all'acildinitroidrocar-

(1) Berichte, 1888, **21**, 509; 1890, **23**, 849; 1895, **28**, 1861.
(2) Id. 1896, **29**, 90.
(3) Fileti e Ponzio, Gazz. chim., 1895, **25**, I, 238 e memoria precedente in questo fascicolo.

buro e la decomposizione di questo coll'acqua in dinitroidrocarburo ed acido grasso, si può indicare col seguente schema:

$$\begin{matrix} R-C(NOH) \\ | \\ R'-CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R-C(N_2O_4) \\ | \\ R'-CO \end{matrix} \longrightarrow \left\{ \begin{matrix} R-CH(N_2O_4) \\ R'-COOH \end{matrix} \right. .$$

Gli acildinitroidrocarburi ottenuti dagli isonitrosoderivati del dietil-, etilisopropil- ed etilisobutilchetone sono sostanze solide, ben cristallizzate, e mentre i due ultimi erano pure stati ottenuti per azione dell' acido nitrico sui corrispondenti chetoni, il propionildinitroetano, meno stabile in presenza di acqua, non potè riscontrarsi tra i prodotti dell' azione dell' acido nitrico sul dietilchetone. L' acetildinitroetano pare che sia liquido, l' acetildinitroesano non lo potei isolare.

L'isonitrosoacetone, che avrebbe dovuto dare acetildinitrometano e metilgliossal, si comporta col tetrossido d' azoto in tutt' altro modo, poichè non si osserva sviluppo gassoso e, come prodotto della reazione, si ha una sostanza bianca, vischiosa, che lasciata a sè anche sull' acqua, si infiamma spontaneamente dopo breve tempo.

Il modo più conveniente di operare è il seguente: si scioglie l' isonitrosochetone in etere anidro, si raffredda in miscuglio di ghiaccio e sale e si aggiunge la quantità equimolecolare di tetrossido d'azoto pure sciolto in etere: si ha dapprima una colorazione rosso bruna che tosto passa al verde intenso, e dal liquido cominciano a svolgersi bollicine gassose incolore, probabilmente di protossido d' azoto. Cessato lo svolgimento del gas si lascia il tutto in riposo per qualche ora, e, quando il colore è passato al giallo, si lava la soluzione con acqua, si secca su solfato sodico anidro e si distilla l'etere: resta un olio giallo che contiene l'acildinitroidrocarburo, il dichetone, il dinitroidrocarburo e acidi grassi.

Isonitrosodietilchetone.

Si lava il prodotto della reazione con soluzione di bicarbonato sodico fino a che questa si colori in giallo, e dalle acque di lavatura, che contengono disciolto acetilpropionile e dinitroetansodio, si ha, per trattamento con cloridrato di idrossilamina, la diossima

dell'acetilpropionile che cristallizza dall'alcool acquoso in laminette splendenti, fusibili a 170–171°.

Gr. 0,1818 di sostanza fornirono cc. 34,5 di azoto ($H_0 = 740,58$, $t = 20^0$), ossia gr. 0,038773.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}N_2O_4$
Azoto	21,32	21,53

Il *propionildinitroetano* $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH_3$ rimasto indisciolto e solidificato per raffreddamento in ghiaccio, si asciuga rapidamente fra carta e si cristallizza dagli eteri di petrolio, bollenti fra 50° e 80°, dove è poco solubile.

Gr. 0,1959 di sostanza fornirono gr. 0,2462 di anidride carbonica e gr. 0,0875 di acqua [1].

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_8N_2O_5$
Carbonio	34,27	34,09
Idrogeno	4,84	4,54

Si fonde a 43–44°, è in lamine splendenti di forte odore canforato, ed è molto volatile alla temperatura ordinaria, infatti una piccola quantità deposta sopra una lastra di vetro scompare dopo breve tempo. Lasciato nel vuoto in presenza di idrato potassico in pezzi, questo assorbe a poco a poco e decompone, colorandosi in giallo (dinitroetanpotassio), i vapori della sostanza, la quale finisce per scomparire completamente.

Reagisce coll' acqua formando acido propionico e dinitroetano; anzi la decomposizione avviene con tale facilità, che la sostanza non si può conservare entro una boccetta chiusa con tappo smerigliato, se non mettendo nella boccetta stessa un tubetto con anidride fosforica. Fra i prodotti che si ottengono per idrolisi fu isolato, nel solito modo, il dinitroetano allo stato di sale potassico, il quale diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1747 di sostanza fornirono gr. 0,0956 di solfato potassico.

[1] Non se ne potè fare una determinazione di azoto, perchè la corrente di anidride carbonica trasporta la sostanza, molto volatile.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,52	24,68

Si decompone pure facilmente coll'alcool ordinario e colle soluzioni degli idrati e carbonati alcalini, più difficilmente col bicarbonato sodico a freddo, mentre si scioglie inalterata negli acidi solforico ed acetico esenti di acqua. Sciolta in etere anidro non si decompone con acido cloridrico gassoso.

Isonitrosoetilisopropilchetone.

L'*isonitrosoetilisopropilchetone* non era finora stato preparato. Io l'ottenni con buon rendimento (40 p. $^0/_0$) col metodo generale di Claisen e Manasse ([1]), ma direttamente allo stato solido, precipitando con acido cloridrico la soluzione alcalina dell'isonitrosochetone dopo averla lavata con etere onde liberarla dall'alcool amilico. Compresso fra carta e cristallizzato due volte dall'acqua, dove è poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, lo ebbi in splendidi aghi fusibili a 93-94°.

Gr. 0,2477 di sostanza fornirono cc. 23 di azoto ($H_0 = 741,82$, $t = 16^0$), ossia gr. 0,026337.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}NO_2$
Azoto	10,63	10,85

È solubile anche a freddo in etere, alcool, benzina, cloroformio ed acetone; quasi insolubile negli eteri di petrolio. È estremamente volatile col vapor d'acqua.

In quanto alla sua formola ritengo che sia $CH_3 . C(NOH) . CO . CH(CH_3)_2$ perchè il gruppo NOH non può fissarsi che sull'unico gruppo CH_2 del chetone.

L'*acetilisobutirildiossima* $CH_3 . C(NOH) . C(NOH) . CH(CH_3)_2$ non era finora stata preparata: ottenuta dall'isonitrosochetone col metodo di Auwers e cristallizzata dalla benzina, dove è poco solubile

([1]) Berichte, 1889, 22, 526.

a caldo c quasi nulla a freddo, si ha in lunghi aghi splendenti fusibili a 155-156°, sublimandosi parzialmente ([1]).

Gr. 0,1274 di sostanza fornirono cc. 21,5 di azoto ($H_0 = 730,06$, $t = 15^0$), ossia gr. 0,024333.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,09	18,94

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo nell' acqua, solubile a freddo nell' alcool e nell' etere, insolubile anche a caldo negli eteri di petrolio e nel cloroformio.

Il tetrossido d'azoto agisce sull'isonitrosoetilisopropilchetone nel solito modo: l'olio giallo ottenuto per svaporamento dell'etere lasciato a sè in un ambiente freddo, separa l' isobutirildinitroetano $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH(CH_3)_2$ in larghe lamine splendenti, che, cristallizzate dal solfuro di carbonio, si fondono a 58°.

I. gr. 0,1622 di sostanza fornirono gr. 0,2264 di anidride carbonica e gr. 0,0826 di acqua.

II. gr. 0,1718 di sostanza fornirono cc. 21,7 di azoto ($H_0 = 744,14$, $t = 14^0$), ossia gr. 0,025089.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_{10}N_2O_5$
	I.	II.	
Carbonio	38,06	—	37,89
Idrogeno	5,65	—	5,26
Azoto	—	14,65	14,73

Questa sostanza è identica con quella ottenuta per azione dell'acido nitrico sull'etilisopropilchetone.

Trattando l'olio giallo, decantato dalla parte solida, prima con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico (con che si forma in special modo monossima) e poi con altro cloridrato di idrossilamina in presenza di un eccesso di idrato sodico ed estraendo con etere, si ottiene la diossima dell' acetilisobutirile, che fu riconosciuta al

([1]) La diossima dell' acetilisobutirile e quella del diacetile sono le sole diossime di α-dichetoni che non si fondono verso 170°.

suo punto di fusione 155-156°. Dalla soluzione alcalina gialla si può, nel solito modo, ricavare il dinitroetanpotassio.

Isonitrosoetilisobutilchetone.

L'*isonitrosoetilisobutilchetone* (non ancora conosciuto) l'ottenni dall' etilisobutilchetone per azione del nitrito d'amile, non però così facilmente come l'isonitrosoetilisopropilchetone, perchè l'acido cloridrico diluito non lo precipita allo stato solido e bisogna estrarlo con etere. Il prodotto, purificato per compressione fra carta, rappresenta il 40 $^0/_0$ del chetone adoperato, e cristallizza dall' alcool acquoso in aghi appiattiti, splendenti, fusibili a 64-65°.

Gr. 0,1614 di sostanza fornirono cc. 14,1 di azoto ($H_0 = 745,80$, $t = 17^0$), ossia gr. 0,016165.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{13}NO_2$
Azoto	10,01	9,77

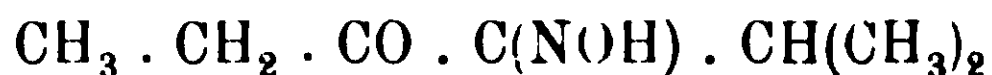
È solubile anche a freddo in tutti i solventi organici, poco a caldo nell'acqua.

La diossima che ho ottenuto da questo isonitrosochetone si fonde a 171-172°.

Dall'azione dell'acido nitroso sull' etilisobutilchetone $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$ si può prevedere la formazione di due isonitrosochetoni isomeri:

$$CH_3 . C(NOH) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$$

e

$$CH_3 . CH_2 . CO . C(NOH) . CH(CH_3)_2$$

e la diossima corrispondente al primo si fonde precisamente a 171-172°. Ma poichè quasi tutte le diossime di α-dichetoni finora conosciute hanno press'a poco lo stesso punto di fusione, così, per stabilire quale delle due formole sopra indicate spetta al mio isonitrosocomposto, lo trasformai nell'osazone e trovai che questo si fonde a 115-116° ed è identico con quello dell' acetilisovalerile, e quindi all' isonitrosochetone da me ottenuto spetta la formola: $CH_3 . C(NOH) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Qui occorre notare che, facendo agire per parecchi giorni un eccesso di fenilidrazina sull'isonitrosoetilisobutilchetone in soluzione alcoolica, si forma soltanto l' idrazossima; per conseguenza, onde preparare l' osazone, dovetti decomporre quest' ultima con acido cloridrico per ottenere l'idrazone, che trattai poi con fenilidrazina.

β,α-acetilisovalerilidrazossima. — Si ottiene scaldando per alcune ore una soluzione alcoolica di isonitrosoetilisobutilchetone colla quantità teorica di fenilidrazina. Separata per aggiunta di acqua e cristallizzata poi dall'alcool, dove è assai solubile a caldo e poco a freddo, si ha in prismetti quasi incolori, fusibili a 127-128°.

Gr. 0,1194 di sostanza fornirono cc. 18,7 di azoto ($H_0 = 741,82$, $t = 16^0$), ossia gr. 0,021413.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{19}N_3O$
Azoto	17,93	18,02

È insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio, solubile nell'etere, acetone e benzina. Dà la reazione di Pechmann, e contrariamente a quanto riteneva tale chimico per le idrazossime dei dichetoni a più di sei atomi di carbonio ([1]), è stabilissima. La sua formola di struttura è evidentemente $CH_3 . C(NOH) . C(N_2HC_6H_5). CH_2 . CH(CH_3)_2$.

β-acetilisovalerilidrazone. — Secondo Pechmann ([2]) basta scaldare la soluzione alcoolica di una idrazossima con acido cloridrico fumante, per spostare da questa il gruppo NOH ed avere l'idrazone corrispondente. Nel caso della β,α-acetilisovalerilidrazossima la reazione è più complessa, poichè, mentre una parte della sostanza si trasforma in idrazone, l'altra dà isonitrosochetone.

Feci ricadere per un' ora 50 cc. di soluzione alcoolica di idrazossima con 5 cc. di acido cloridrico fumante e, dopo raffreddamento, raccolsi le laminette splendenti separatesi, che riconobbi per cloridrato di fenilidrazina. Dal filtrato svaporai l' alcool, aggiunsi acqua e, distillando in corrente di vapore, passò isonitrosoetiliso-

([1]) Berichte, 1888, **21**, 2994.

([2]) Id. 1889, **22**, 2121.

butilchetone fusibile a 63-64°. Non volatile rimase l'idrazone come una massa bruna, che cristallizzata dall' alcool acquoso e trattata con carbone animale, si ebbe in aghi di color giallo paglierino, fusibili a 94°.

Gr. 0,2270 di sostanza fornirono cc. 25,5 di azoto (H_0 = 733,17, t = 17°), ossia gr. 0,028734.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}N_2O$
Azoto	12,65	12,84

L'acetilisovalerilidrazone così ottenuto ha indubbiamente la formola $CH_3 . CO . C(N_2HC_6H_5) . CH_2 . CH(CH_3)_2$ ed è solubile anche a freddo in tutti i solventi organici, insolubile nell'acqua.

Trattato con fenilidrazina fornisce l'osazone dell'acetilisovalerile, fusibile a 115-116°.

Il tetrossido d'azoto agisce sull' isonitrosoetilisobutilchetone nel modo già detto; il prodotto della reazione lasciato in luogo freddo separa dopo qualche tempo grosse lamine di isovalerildinitroetano $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$ (identico con quello ottenuto per azione dell'acido nitrico sull' etilisobutilchetone), che cristallizzato dagli eteri di petrolio si fonde a 65-66°.

I. gr. 0,1075 di sostanza fornirono gr. 0,1631 di anidride carbonica e gr. 0,0604 di acqua.

II. gr. 0,2062 di sostanza fornirono cc. 24,7 di azoto (H_0=739,05, t = 14°), ossia gr. 0,028404.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_7H_{12}N_2O_5$
Carbonio	41,35	—	41,17
Idrogeno	6,24	—	5,88
Azoto	—	13,77	13,72

Agitato con soluzione normale di idrato potassico (2 mol.) si scioglie dopo poco tempo dando un liquido giallo che contiene i sali potassici del dinitroetano e dell' acido isovalerianico, il quale ultimo fu separato come sale d'argento.

Gr. 0,1122 di sostaaza fornirono gr. 0,0578 di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_9AgO_3$
Argento	51,51	51,67

L'olio dal quale si separò per decantazione l'acetilisovalerildinitroetane, si trattò con cloridrato di idroesilamina e carbonato sodico e poi, per completare la reazione, con altro cloridrato di idrossilamina in presenza di un eccesso di idrato sodieo. Estraendo con etere si ebbe la diossima dell'acetilisovalerile che eristallizzata dalla benzina si fuse a 171-172°.

Gr. 0,1948 di sostanza fornirono cc. 30 di azoto ($H_0 = 744,14$, $t = 14^0$), ossia gr. 0,034685.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{14}N_2O_2$
Azoto	17,85	17,73

Le acque alcaline gialle fornirono, nel modo più volte indicato, il dinitroetano che si caratterizzò allo stato di sale potassico.

Isonitrosometiletilchetone.

Il prodotto della reazione si lava con soluzione satura di bicarbonato sodico fino a che questa non si colori più in giallo. Nel liquido passa il diacetile, solubile nell'acqua, ed il dinitroetano, e questi prodotti furono difatti riconosciuti. Insolubile resta un olio più pesante dell'acqua, quasi incoloro, che a lungo andare finisce per sciogliersi nel bicarbonato sodico colorandolo in giallo e decomponendosi in acido acetico e dinitroetano. Esso è probabilmente l' *acetildinitroetano* $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_3$ e dai suoi prodotti di decomposizione fu isolato il dinitroetano allo stato di saie potassico.

Gr. 0,1810 di sostanza fornirono gr. 0,0987 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,44	24,68

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1896.

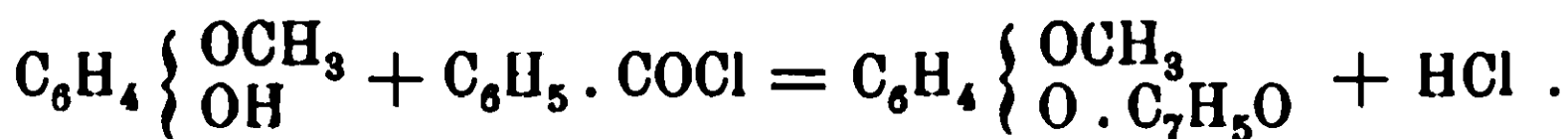
Derivati del benzofenone;

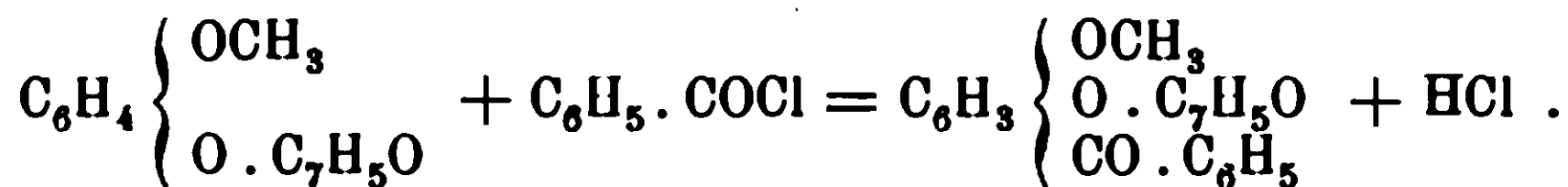
nota II di PIETRO BARTOLOTTI.

(Giunta il 28 dicembre 1896).

Il benzoguaiacolo $C_6H_5 . CO . C_6H_3 \left< \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix} \right.$ io l'ho ottenuto facendo reagire il cloruro di benzoile sul benzoilguaiacolo in presenza di cloruro di zinco in frammenti, e saponificando poi a caldo e con idrossido sodico in soluzione alcoolica il composto formatosi. Usando questo metodo, è necessario preparare da prima col processo di Baumann il benzoato dal guaiacolo, poi condensare questo col cloruro di benzoile; sono necessarie cioè due operazioni, per le quali si richiede un tempo relativamente lungo. Io preparo ora con una sola operazione il benzoilderivato del benzoguaiacolo, facendo reagire il guaiacolo con una quantità tale di cloruro di benzoile, che essa sia sufficiente per dare da prima il benzoilguaiacolo, poi il prodotto di condensazione che conduce al benzoguaiacolo. La preparazione si effettua nel modo seguente.

Gr. 10 di guaiacolo si pongono in un palloncino con gr. 18 di cloruro di benzoile e gr. 8 di cloruro di zinco in frammenti. Si chiude il palloncino con tubo a cloruro di calcio, poi si mette a b. m. Già a freddo le sostanze incominciano a reagire, ma appena il miscuglio risente l'azione del calore, la reazione diviene vivacissima, mentre si sviluppa una gran quantità di acido cloridrico; dopo breve tempo la reazione si modera, e prosegue con lento sviluppo di acido cloridrico. La reazione evidentemente si effettua in due fasi; nella prima si forma il benzoilguaiacolo secondo l'equazione :

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix} \right. + C_6H_5 . COCl = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ O . C_7H_5O \end{matrix} \right. + HCl \; .$$

Nella seconda fase avviene la condensazione del benzoilguaiacolo col cloruro di benzoile secondo l'equazione :

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ \\ O . C_7H_5O \end{matrix} \right. + C_6H_5 . COCl = C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ O . C_7H_5O \\ CO . C_6H_5 \end{matrix} \right. + HCl \; .$$

Si lascia compiere la reazione a b. m., vale a dire fino a che non si sviluppa più acido cloridrico. Il prodotto dalla reazione ottenuto è un liquido denso, rosso-bruno, che si tratta con acqua bollente per liberarlo dal cloruro di zinco, si lava, e si lascia per 24 ore a contatto di una soluzione concentrata di carbonato sodico. Il liquido si addensa, diviene vischioso, ma non solidifica. Si decanta la soluzione di carbonato sodico, si lava con acqua, poi si discioglie il prodotto nell' alcool, e si saponifica con soluzione alcoolica calda d'idrossido sodico. Per aggiunta dell'alcali il liquido si colora intensamente in giallo-bruno; si aggiunge acqua, e si acidifica con acido solforico diluito. Si ha così la separazione di un liquido, che ben presto solidifica; si aggiunge poi carbonato sodico a reazione alcalina, per liberare il prodotto dall' acido benzoico, che può essersi separato, e da ultimo si raccoglie la sostanza, si secca a b. m., e si cristallizza dall' alcool, dal quale si separa in cristalli di color giallo-pallido, fusibili a 131-132°.

Che la reazione si effettui in due fasi, come io ho superiormente accennato, lo dimostra anche il fatto, che recentemente il signor F. Brüggemann [1] per azione del cloruro di benzoile sul guaiacolo, in presenza di cloruro alluminico, non ha potuto ottenere il benzoguaiacolo, ma ha invece ottenuto il benzoilguaiacolo $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\O.C_7H_5O\end{cases}$. Per cui bisogna ammettere che anche col cloruro di zinco la prima fase della reazione avvenga in questo senso. Prodottosi il benzoilguaiacolo, io ho già dimostrato [2], che esso col cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco genera il benzoilbenzoguaiacolo. Questo poi per saponificazione con idrossido sodico dà il benzoguaiacolo.

Dal benzoguaiacolo ho ottenuto alcuni derivati, dei quali mi occupo nella presente nota.

Acetilbenzoguaiacolo.

L' acetato del benzoguaiacolo si ottiene molto facilmente e con eccellente rendimento, facendo reagire a caldo l' anidride acetica sul benzoguaiacolo in presenza di acetato sodico anidro.

(1) Berichte XXIX, Ref. 781.

(2) Gazz. chim. ital. XXVI, II, pag. 433.

Gr. 2 di benzoguaiacolo furono posti in un palloncino con gr. 8 di anidride acetica e gr. 1,50 di acetato sodico fuso. Si fece bollire il miscuglio in bagno d' olio a ricadere per 4 ore, poi si distillò l' eccesso di anidride acetica a pressione ridotta e a b. m. Al residuo si aggiunse soluzione di carbonato sodico tiepida ; si separò un liquido incoloro, che ben presto solidificò in massa cristallina bianca. Il prodotto fu lasciato per 12 ore a contatto della soluzione di carbonato sodico, poi fu raccolto, lavato, seccato e cristallizzato dall'alcool. Si separarono da questo solvente dei bei prismi incolori, raggruppati in fasci e fusibili a 105-106°. Il corpo è del tutto insolubile nell'idrossido sodico.

All'analisi elementare si ottennero risultati conducenti alla formula :

$$C_{16}H_{14}O_4 .$$

Gr. 0,1855 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,4836 di CO_2 e gr. 0,0894 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{14}O_4$
C	71,10	71,11
H	5,35	5,18

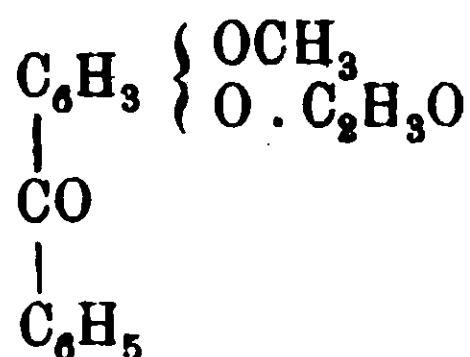
Il numero degli acetili fu determinato indirettamente con una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel.

Gr. 0,3114 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,2745 di AgJ.

In 100 partf :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{11}O_3(OCH_3)$
OCH_3	11,62	11,48

La formula di costituzione del corpo sarà :

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ O \, . \, C_2H_3O \end{array} \right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Dall'acido jodidrico, adoperato nella determinazione dell'ossime-

tile, si è separato per raffreddamento un corpo bianco e cristallino, il quale, raccolto alla pompa e lavato con soluzione di anidride solforosa, fu ricristallizzato dall'acqua bollente, dalla quale si separa in sottili cristalli, di aspetto setaceo, e che presentano tutti i caratteri del corpo ottenuto dal benzoguaiacolo per azione dell'acido jodidrico.

Benzoveratrolo.

Il metilbenzoguaiacolo o benzoveratrolo è stato da me ottenuto per due vie diverse: metilando il benzoguaiacolo, e per azione del cloruro di benzoile sul veratrolo in presenza di cloruro di zinco in frammenti.

Per prepararlo col primo metodo si disciolgono in un palloncino gr. 2,50 d'idrossido potassico fuso in cc. 12 di alcool metilico, e alla soluzione si aggiungono gr. 5 di benzoguaiacolo. Si scalda lino a completa soluzione, si lascia raffreddare il liquido, si aggiungono gr. 8 di joduro di metile, e si scalda a ricadere in apparecchio chiuso da una colonna di mercurio. A mano a mano che procede la metiiazione, si separa del joduro potassico. Dopo 4 ore di riscaldamento si distilla l'alcool metilico e l'eccesso di joduro metilico, e si aggiunge acqua al residuo. Per l'aggiunta dell' acqua si separa un liquido, che si estrae con etere. Questo distillato lascia un residuo liquido di color giallo-pallido, che abbandonato a sè non solidifica. Se si aggiunge però un poco di etere, che discioglie i prodotti secondari nella reazione formatisi, questo liquido passa in soluzione completamente, e poi si depone quasi per intiero, sotto forma di un corpo bianco e cristallino. Questo, raccolto alla pompa, si cristallizza dall'alcool, dal quale si separa in bei cristalli bianchi, fusibili a 101-102°.

Ma si può anche preparare il benzoveratrolo per azione del cloruro di benzoile sul veratrolo in presenza di cloruro di zinco. Per prepararlo con questo processo, si mettono in una bevuta parti uguali di veratrolo, di cloruro di benzoile e di cloruro di zinco ia frammenti. Si chiude la bevuta con un tubo a cloruro di calcio, e si scalda a b. m. Il miscuglio diviene giallo-bruno, e ben presto comincia la reazione con sviluppo di acido cloridrico. Cessato lo sviluppo dell'acido, ai tiene il prodotto ancora per qualche tempo

a b. m., poi si tratta con acqua bollente per disciogliere il cloruro di zinco. Si riempie la bevuta di acqua, e si lascia a aè per 12 ore. Scorso questo tempo, si decanta l'acqua, e il residuo pesante rimasto in fondo alla bevuta si lava per decantazione, poi si aggiunge carbonato sodico, e si lascia il prodotto a sè per altre 12 ore. Anche dopo l'azione del carbonato sodico il prodotto rimane liquido, per cui lo si estrae con etere, il quale distillato lascia come residuo un liquido denso, rosso-bruno, che neanche col tempo solidifica. Se si aggiunge però un poco di etere, il prodotto si discioglie, e poi si depone quasi per intiero sotto forma di cristalli bianchi. Il corpo fu cristallizzato dall'alcool, dal quale si separa in bei cristalli bianchi, fusibili a 101-102°, e identici a quelli ottenuti per metilazione del benzoguaiacolo.

Il composto all'analisi ha dato risultati conducenti alla formula:

$$C_{15}H_{14}O_3.$$

Gr. 0,2138 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,5822 di CO_2 e gr. 0,1132 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{14}O_3$
C	74,26	74,38
H	5,88	5,78

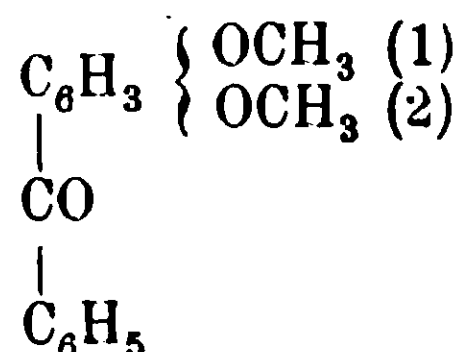
Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel ha dimostrato la presenza di due gruppi ossimetilici nella molecola.

Gr. 0,2459 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,4782 di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_8O(OCH_3)_2$
OCH_3	25,65	25,62

La formula di struttura del composto sarà:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3\ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{array} \right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Il composto corrisponde quindi all' etere dimetilico della benzopirocatechina.

Dall'acido jodidrico adoperato nella determinazione degli ossimetili, per aggiunta di acqua e per raffreddamento, si è separata una sostanza bianca e cristallina, che ha tutti i caratteri di quella che si ottiene per azione dell'acido jodidrico sul benzoguaiacolo e sull'acetilbenzoguaiacolo.

Io aveva già preparato il metilbenzoguaiacolo o benzoveratrolo coi processi sopra accennati, e l'aveva già analizzato, e ne aveva determinato la formula, quando è comparso, poco tempo fa, un lavoro del signor F. Brüggemann [1], il quale, tra alcuni derivati che egli ha ottenuto dal veratrolo, descrive un composto, preparato per azione del cloruro di benzoile sul veratrolo in presenza di cloruro alluminico, composto che fonde a 99°, e al quale egli dà il nome di benzoilveratrolo. Evidentemente il signor Brüggemann mi ha preceduto nella pubblicazione di questo composto, del quale per altro io ho creduto opportuno di dare i processi di preparazione da me seguiti, non solo perchè essi sono diversi da quello adoperato dal chimico tedesco, ma altresì perchè si deve ad un semplice mio ritardo nella pubblicazione di questa nota, se oggi il benzoveratrolo non posso più considerarlo come corpo nuovo.

Dinitrobenzoguaiacolo.

Il benzoguaiacolo dà facilmente un nitroderivato.

Si discioglie a caldo il benzoguaiacolo nell'acido acetico, si raffredda la soluzione, poi si versa a piccole porzioni per volta e agitando in acido nitrico fumante, raffreddato esternamente con acqua. Il miscuglio diviene rosso-bruno, e si sviluppano dei vapori d' ipoazotide. Dopo qualche minuto si versa il prodotto in molta acqua, e si agita. Si ottiene un abbondante precipitato giallo vivo e fioccoso, che si raccoglie alla pompa, si lava, e si secca a b. m. Il corpo si cristallizza dall' alcool, dal quale si separa in sottili cristalli di color giallo vivacissimo. I cristalli fondono a 188-189°. Questo nitroderivato è solubile a caldo nell' idrossido sodico con

(1) Berichte, XXIX, Ref. 781.

colorazione gialla intensa; per raffreddamento si separa un liquido. Il corpo è solubile nei solventi ordinari, ed è anche un pochino solubile nell'acqua; la soluzione acquosa presenta color giallo.

All'analisi si ottennero resultati conducenti alla formula:

$$C_{14}H_{10}N_2O_7.$$

Gr. 0,1860 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero cc. 14 di azoto, misurati a 7° e 720 mm. di pressione.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O_7$
N	8,64	8,80

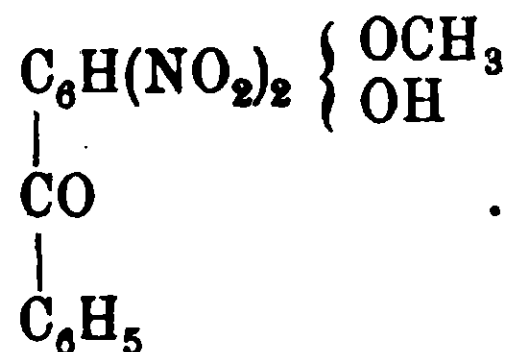
Sul composto fu anche eseguita una determinazione di ossimetile.

Gr. 0,2654 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,1880 di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_7N_2O_6(OCH_3)$
OCH_3	9,34	9,74

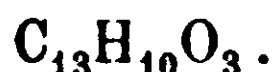
Nei composti della natura del benzoguaiacolo le sostituzioni avvengono più facilmente nell'anello benzinico già in parte sostituito, anzichè nel gruppo benzoilico. Quindi può darsi che la costituzione del nuovo corpo sia:

$$\begin{array}{l} C_6H(NO_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \end{array} \right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} .$$

1-2-Biossibenzofenone.

Nella determinazione degli ossimetili del benzoguaiacolo, dell'acetilbenzoguaiacolo e del benzoveratrolo dall'acido jodidrico si separa per raffreddamento una stessa sostanza bianca e cristallina.

Per preparare questo corpo, io ho aggiunto a 1 p. di benzoguaiacolo 12 p. di acido jodidrico, e ho fatto bollire a ricadere il miscuglio nel palloncino dell'apparecchio di Zeisel, scaldando in bagno d'olio ed in corrente di anidride carbonica, come quando si compie una determinazione di ossimetili. Dopo un'ora circa di riscaldamento la sostanza si era disciolta nell'acido jodidrico; il liquido fu messo in una bevuta e diluito con acqua. Per aggiunta dell'acqua la soluzione s'intorbida, e per raffreddamento depone una sostanza bianca e cristallina, che si raccoglie, si lava con soluzione di anidride solforosa, e da ultimo si secca, e si cristallizza dall'acqua bollente. Da questo solvente il composto si separa in lunghi e sottilissimi prismi, raggruppati in fasci, fusibili a 134°. I punti di fusione furono eseguiti sulla sostanza prima seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, poi a 110°. Il rendimento è buono; da 1 p. di benzoguaiacolo si ottengono parti 0,85 di composto cristallizzato. Questo corpo in soluzione acquosa dà con una goccia di cloruro ferrico una splendida colorazione verde-scura, e se si aggiunge anche una goccia di ammoniaca o di carbonato ammonico si ha una colorazione rosso-bruna; esso si discioglie facilmente negli alcali caustici con colorazione gialla, se la soluzione è diluita, rosso-bruna, se concentrata. La soluzione ammoniacale riduce a freddo il nitrato di argento.

L'analisi ha dato risultati conducenti alla formula:

$$C_{13}H_{10}O_3.$$

Il composto dall'acqua si separa con 1 molecola di acqua di cristallizzazione, come lo dimostra la seguente determinazione, la quale fu eseguita sulla sostanza seccata all'aria fra carta da filtro.

Gr. 0,4703 di sostanza, scaldati a 110° fino a peso costante perdettero gr. 0,0365 di acqua.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_3 + H_2O$
H_2O	7,76	7,76

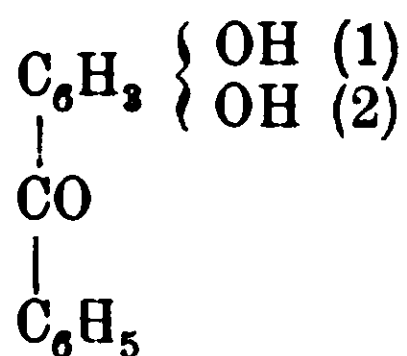
All'analisi elementare:

Gr. 0,1523 di sostanza, seccata a 110°, diedero gr. 0,4063 di CO_2 e gr. 0,0701 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_3$
C	72,76	72,89
H	5,11	4,67

Per il suo modo di origine e per la colorazione che essa dà col cloruro ferrico e coll'ammoniaca (colorazione caratteristica per gli o-biossiderivati), la formula di struttura della sostanza dovrebbe essere :

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH\ (1) \\ OH\ (2) \end{array} \right. \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ C_6H_5 \end{array}$$

È nota una benzopirocatechina, preparata da Döbner [1] per azione del cloruro di benzoile sulla dibenzoilpirocatechina in presenza di cloruro di zinco, e per successiva saponificazione del composto ottenuto con idrossido sodico in soluzione alcoolica. La benzopirocatechina di Döbner dà con cloruro ferrico una colorazione verde, che passa al rosso per aggiunta di una goccia di carbonato ammonico; essa riduce a freddo il nitrato di argento ammoniacale. Queste reazioni corrispondono a quelle del corpo da me ottenuto. Se non che v'è una differenza fra i due corpi nel punto di fusione; la benzopirocatechina di Döbner fonde a 145°, mentre la benzopirocatechina da me ottenuta, cristallizzata ripetutamente dall'acqua, fonde a 134°. Ciò non ostante io credo che l' ossichetone da me ottenuto non sia altro che la benzopirocatechina di Döbner, perchè come questa, esso dà un derivato dibenzoilico fusibile a 95°.

Melfi. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico, dicembre 1896.

---

(1) Annalen, **210**, 261.

Triclorotrimetilfloroglucina e triclorotrimetilpirogallolo;

nota di PIETRO BARTOLOTTI.

(Giunta il 28 dicembre 1896).

Triclorotrimetilfloroglucina.

Quando io era a Bologna a studiare sotto la direzione del Prof. Ciamician, mi fu dato l'incarico dall' illustre Professore di ridurre con alcool assoluto e sodio un composto clorurato, che egli, insieme col Dottor Silber, aveva ottenuto per azioae del pentacloruro di fosforo sulla metilidrocotoina e sulla metilprotocoina, e al quale spettava la formula $C_9H_9Cl_3O_3$. Gli scopritori della nuova sostanza avevano subito intuito che questo corpo clorurato doveva essere il tricloroderivato di un trimetiltriossibenzolo, e bastò infatti di ridurlo con alcool assoluto e sodio perchè si formasse della trimetilfloroglucina.

Io ho ottenuto la triclorotrimetilfloroglucina per via diretta, facendo cioè agire il cloro sulla trimetilfloroglucina. Il processo di preparazione è il seguente.

Si discioglie l'etere trimetilico della floroglucina nell'acido acetico, e si fa attraversare la soluzione calda da una corrente di cloro secco. Se si opera a freddo, e se la soluzione non è molto diluita, si separa ben presto dall'acido acetico una sostanza bianca e cristallina, che fonde a 95-108^0 circa, e che non è altro che una mescolanza di più prodotti clorurati. Operando invece a caldo, si forma un solo prodotto. Si fa passare nella soluzione calda cloro secco fino a rifiuto, poi si versa il prodotto nell'acqua, e si agita; dall'acqua si separa una sostanza bianca e cristallina che si sottopone alla distillazione a vapore. Insieme coll' acqua distilla una sostanza bianca, ma con grande difficoltà, precisamente come fa il prodotto clorurato, che si ottiene per azione del pentacloruro di fosforo sulla metilidrocotoina e sulla metilprotocotoìna. La sostanza raccolta alla pompa, fu lavata, seccata e cristallizzata dall'alcool. Il corpo cristallizza in sottili aghi, la cui soluzione alcoolica per raffreddamento si rapprende spesso in una massa semisolida e bianchissima; i cristalli fondono a 130-131^0. Il punto di fusione

adunque corrisponde a quello del corpo clorurato ottenuto da Ciamician e Silber.

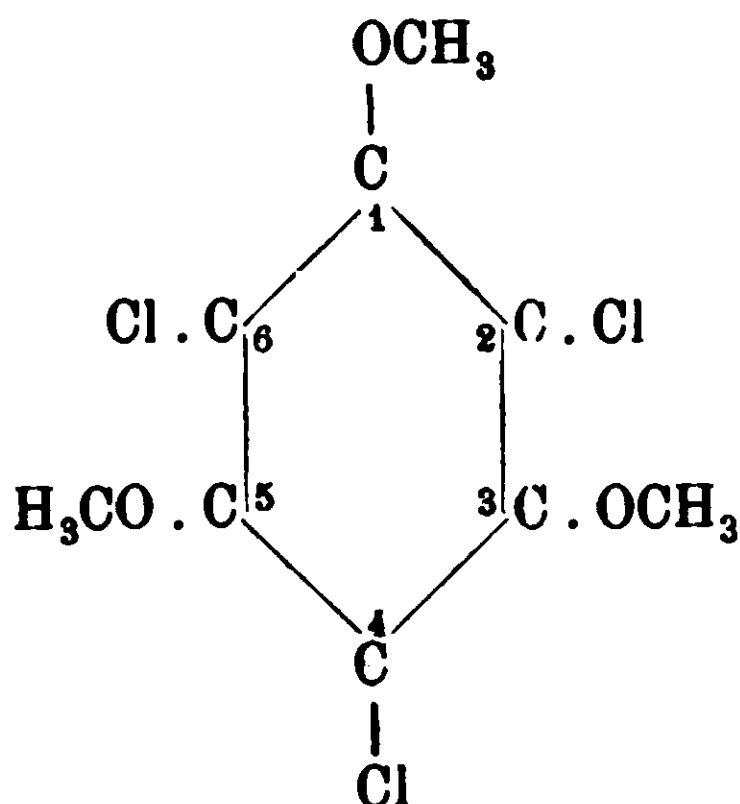
All'analisi si ottennero risultati conducenti alla formula:

$$C_9H_9Cl_3O_3 .$$

Gr. 0,2262 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,3586 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_9Cl_3O_3$
Cl	39,22	39,22

La formula di costituzione di questo cloroderivato è la seguente:

Triclorotrimetilpirogallolo.

Si discioglie il trimetilpirogallolo in poco acido acetico, e la soluzione, raffreddata in bagno di acqua, si fa attraversare da una corrente di cloro secco. Si sviluppano ben presto abbondanti fumi di acido cloridrico. Il cloro si deve far passare in eccesso, quindi la soluzione si versa nell'acqua agitando; si separa dall'acqua un liquido denso, che difficilmente solidifica. Distillando il prodotto a vapore, passa una sostanza solida, incolora e cristallina, che distilla con difficoltà, precisamente come fa la triclorotrimetilfloroglucina. La sostanza fu raccolta alla pompa, lavata, seccata, e poi cristallizzata dall'alcool, dal quale si separa in bellissimi cristalli,

di lucentezza setacea, fusibili a 54°. Il rendimento è buono: da gr. 2,50 di etere trimetilico furono ottenuti gr. 2,45 di prodotto clorurato puro.

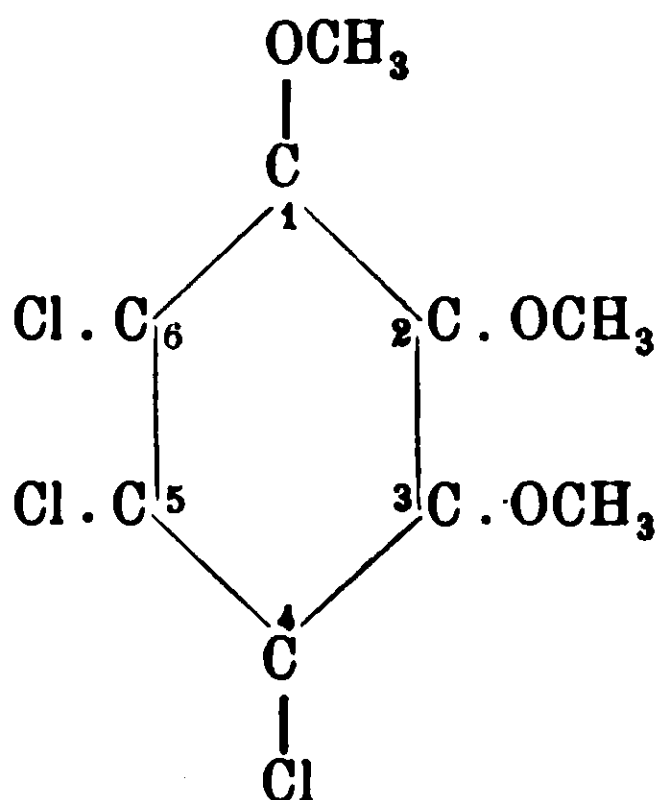
Il corpo ha dato all'analisi risultati conducenti alla formula:

$$C_9H_9Cl_3O_3 .$$

Gr. 0,2326 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,3692 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato por $C_9H_9Cl_3O_3$
Cl	39,27	39,22

Questo cloroderivato è adunque un isomero della triclorotrimetilfloroglucina, e ad esso spetterà la costituzione seguente:

Il triclorotrimetilpirogallolo è insolubile nell'acqua e nell'idrossido sodico; si discioglie invece con facilità nei solventi ordinari.

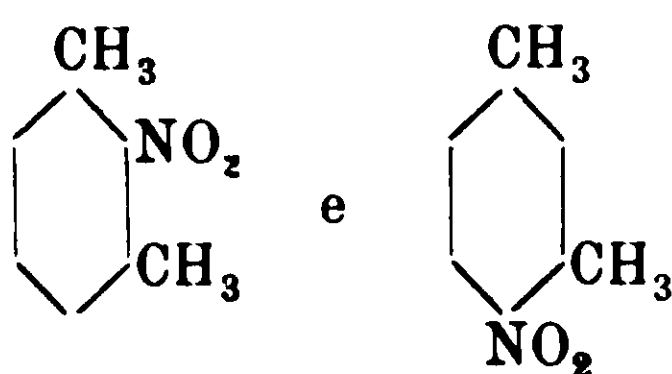
Melfi. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico, dicembre 1896.

Sulla preparazione della metaxilidina vicinale;

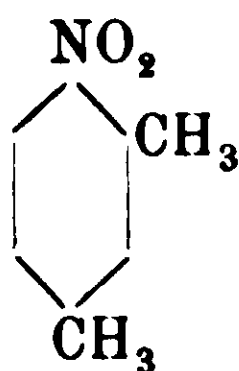
nota di A. MIOLATI e A. LOTTI.

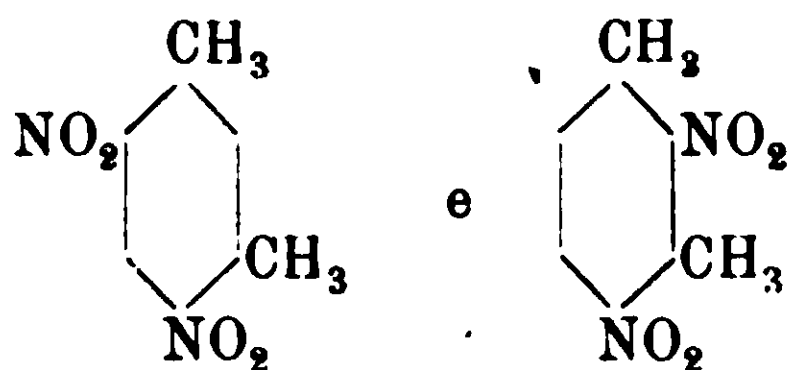
(*Giunta il 3 dicembre 1896*).

Facendo agire a temperatura inferiore ad 8° sul metaxilolo puro, un determinato miscuglio di acido nitrico e solforico si ottiene, secondo Nölting e Forel [1], oltre a quantità rilevanti di binitroxilolo, una miscela dei due nitroxiloli

```
   CH3                 CH3
  /\                  /\
 |  |NO2             |  |
 |  |         e      |  |
  \/ CH3              \/ CH3
                      NO2
```

il primo dei quali fu separato dal secondo per distillazione frazionata. Questo metodo di preparazione però, non si raccomanda nè per il rendimento, nè per la purezza del prodotto. Lo stesso può dirsi dei metodi seguiti prima dal Grewigk [2] e dallo Schmitz [3] sebbene però si arrivi a prodotti i quali offrono una maggiore garanzia di purezza.

Grewingk partiva dal nitrometaxilolo ordinario

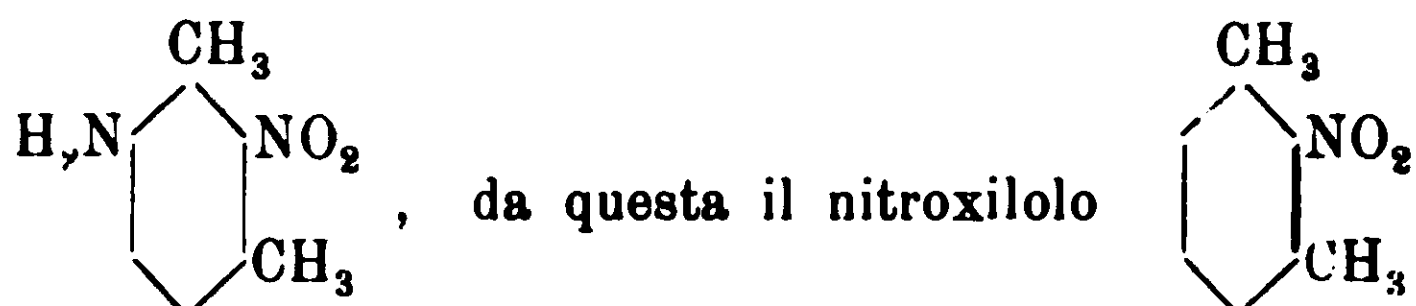
```
   NO2
  /\
 |  |CH3
 |  |
  \/
  CH3
```

e da esso otteneva e separava poi, per cristallizzazione frazionata, i due binitrometaxiloli

```
      CH3                  CH3
     /\                   /\
 NO2|  |                 |  |NO2
    |  |          e      |  |
     \/ CH3               \/ CH3
     NO2                  NO2
```

[1] Ber. XVIII, 2674 (1885).

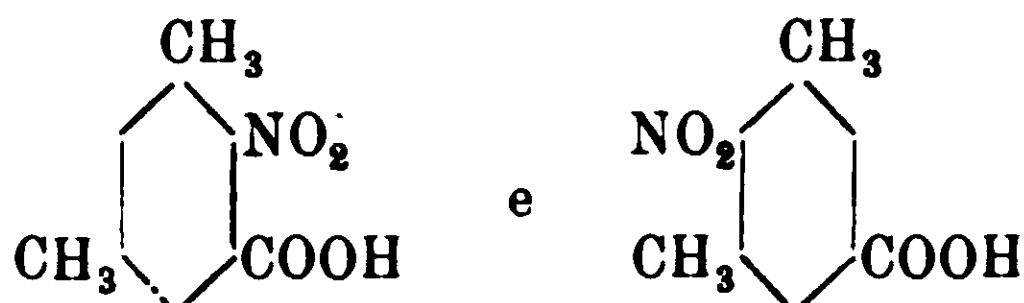
[2] Ber. XVII, 2422 (1884).

[3] Liebig's Ann. 193, 179.

Riducendo convenientemente il secondo, il quale in confronto al primo si formava in quantità esigue, otteneva dapprima la nitroxilidina

$C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(NO_2)$, da questa il nitroxilolo $C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$

e per riduzione ulteriore la corrisponde base.

Lo Schmitz cercò invece di arrivare alla metaxilidina vicinale per una via indiretta. Nitrando l'acido mesitilenico si hanno i due acidi nitromesitilenici

$C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(COOH)$ e $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(COOH)$

il primo dei quali però quasi esclusivamente. Si separano per cristallizzazione frazionata, si riducono a acidi amidomesitilenici e si elimina il gruppo carbossilico distillando sulla calce. Lo Schmitz però ottenne con questo metodo una così minima quantità di metaxilidina vicinale da non averne neppure a sufficienza per fare l'acetilderivato e caratterizzarlo col punto di fusione.

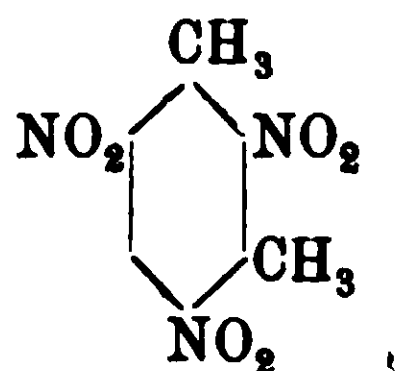
Siccome a noi, per i nostri studii *Sulla velocità di scomposizione delle sei xililsuccinimmidi isomere* (¹), occorreva avere una certa quantità di metaxilidina vicinale, cercammo di arrivare a questa base per un' altra via, la quale, senza obbligarci a partire da forti quantità di sostanza, non ci conducesse, come i metodi sopracitati, a grandi quantità di prodotti secondarii, e ci fornisse una base perfettamente pura dagli altri isomeri. Da quanto si è sopra riferito risulta chiaramente che la difficoltà maggiore è quella di introdurre un gruppo nitro tra i due metili, senza che le altre posizioni vengano sostituite. Questa difficoltà non solo non deve sembrare strana, ma è da considerarsi perfettamente concordante coi numerosi fatti ricordati negli ultimi tempi, i quali dimostrano

(¹) Rend. d. R. Acc. dei Lincei. vol. V (1), serie Vª, 88 (1896).

la difficoltà di reagire degli atomi o gruppi atomici uniti ad un carbonio del nucleo benzenico le cui due posizioni orto siano sostituite. La via però che potevasi tentare per raggiungere lo scopo, ci era da questo fatto stesso indicata. Introdotto il gruppo nitro una volta tanto tra i due metili, pur anche sostituendo altri idrogeni del nucleo benzenico, esso si sarebbe dovuto eliminare più difficilmente dogli altri gruppi e rimanere infine solo.

L'esperienza ha infatti corrisposto perfettamente alle previsioni. Il metodo che più sotto indichiamo ci ha permesso di arrivare alla metaxilidina pura dagli altri suoi isomeri, con un soddisfacente rendimento pur partendo da quantità modeste di prodotto primitivo.

I lavori di Luhmann [1], di Bussenius e Eisenstuck [2] hanno fatto conoscere l' esistenza di un trinitrometaxilolo, al quale in base a tutte le analogie deve attribuirsi come probabile la costituzione

```
        CH3
   NO2 /  \ NO2
      |    |
      |    | CH3
       \  /
        NO2
```

Esso si ottiene facilmente dal metaxilolo per un trattamento energico e prolungato con acido nitrico fumante.

Facendo agire l'idrogeno solforato sulla soluzione alcoolica ammoniacale di questo composto, esso viene ridotto più o meno completamente, e i citati autori hanno ottenuto una mescolanza in proporzioni variabili di una monoammina e di una diammina.

Queste due basi possono venire completamente separate trattandole con acido cloridrico diluito, il quale scioglie completamente la diammina e solo parzialmente la monoammina. Noi abbiamo proceduto poi così. La soluzione cloridrica separata dalla monoammina e dallo zolfo, veniva precipitata frazionatamente con lisciva alcalina. La prima parte che precipita è costituita da monoammina, e colorata in giallo citrino, in seguito poi precipita la diammina di color giallo aranciato e che si depura lavandola eon acqua e

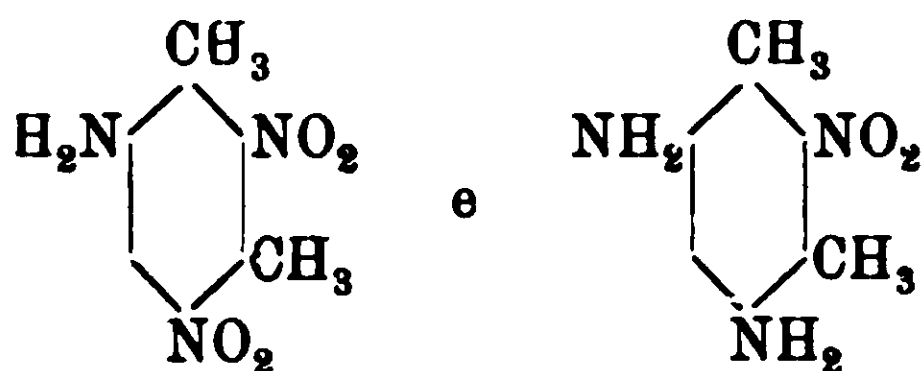
(1) Liebig's Ann. 118, 274.

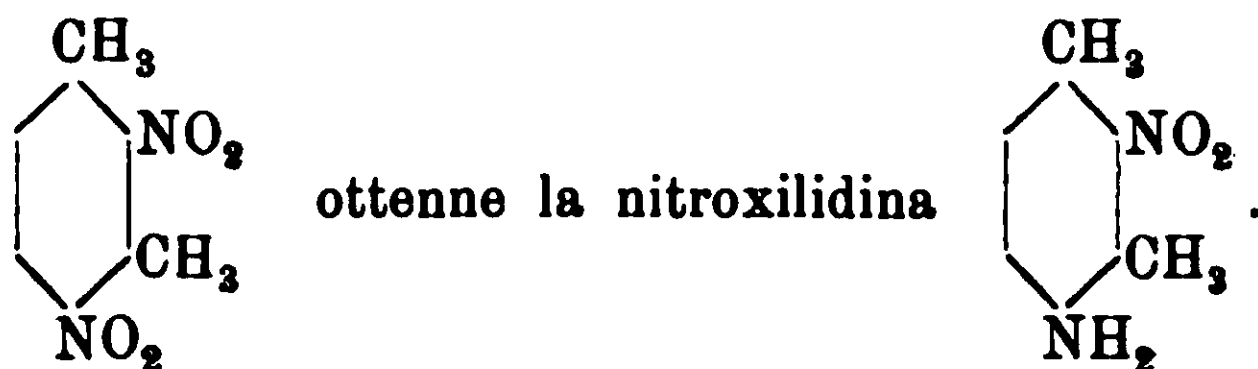
(2) Ibidem, 114, 156.

cristallizzandola dall' alcool. La monoammina rimasta indisciolta nell'acido cloridrico si secca, si libera dallo zolfo per ripetute estrazioni con solfuro di carbonio e viene unita poi alla prima parte precipitata dall'acido cloridrico. Essa può venire trasformata completamente e con molta facilità in diammina se si riscalda a 100° in tubi chiusi assieme a solfuro ammonico alcoolico. Il riscaldamento si protrae un paio d'ore, il rendimento in diammina è quasi il teoretico.

Abbiamo tentato di ridurre in questo modo direttamente il trinitrometaxilolo, ma la riduzione non ha dato risultati molto soddisfacenti; il rendimento in diammina è del 50–60 %, ed essa trovasi mescolata con una sostanza bruna di aspetto carbonioso.

La costituzione delle due ammine si può prevedere molto facilmente; essa è senza dubbio rappresentata dalle formule di struttura seguenti:

```
        CH3                      CH3
       /  \                     /  \
  H2N |    | NO2         NH2 |    | NO2
      |    |          e      |    |
       \  / CH3               \  / CH3
        NO2                     NH2
```

in armonia anche con quanto ha osservato il Grewingk [1], il quale dal binitrometaxilolo

```
   CH3                                       CH3
  /  \                                      /  \
 |    | NO2                                |    | NO2
 |    |       ottenne la nitroxilidina     |    |      .
  \  / CH3                                  \  / CH3
   NO2                                       NH2
```

L'eliminazione dei due gruppi ammidici non si è potuta ottenere col metodo ordinario di diazotizzazione in soluzione acquosa diluita, sebbene si potesse credere che, essendo occupate dai gruppi metilici le posizioni para ai gruppi amidici, non si formassero quelle speciali sostanze coloranti brune che si ottengono dalla diazotizzazione delle metadiammine. Si cercò perciò di fare avvenire direttamente la sostituzione dei due gruppi ammidici coll'idrogeno ope-

(1) Loco citato.

rando in condizioni nelle quali il diazoderivato si decomponesse subito appena formato. È noto che Sandmyer [1], operando in condizioni tali, ha potuto sostituire nella metafenilendiammina i due gruppi ammidici con due atomi di cloro e arrivare così alla metaclorobenzina.

Noi aabiamo perciò fatto passare una corrente di vapori nitrosi (dall'anidride arseniosa e acido nitrico) in una soluzione alcoolica della diammina mantenuta all'ebullizione. S'è osservato che il rendimento migliore si ottiene quando si faccia passare nella soluzione la corrente di vapori nitrosi per breve tempo e precisamente soltanto finchè si nota lo sviluppo d' azoto in piccole bollicine. Così ad esempio trattando 5 gr. di diammina rispettivamente per $^3/_4$ d'ora, per 1 $^1/_2$ e per 2 ore si sono ottenuti 2 gr., 1 gr. e 0,70 gr. di nitroxilolo. Dopo aver allontanata la maggior parte dell'alcool il residuo viene trattato con acqua e distillato in corrente di vapore. Passa allora il nitroxilolo come un olio giallo più pesante dell'acqua, il quale ripreso con etere viene lavato con idrato sodico, per esportare gli xilenoli che possonsi essere formati, e poi distillato.

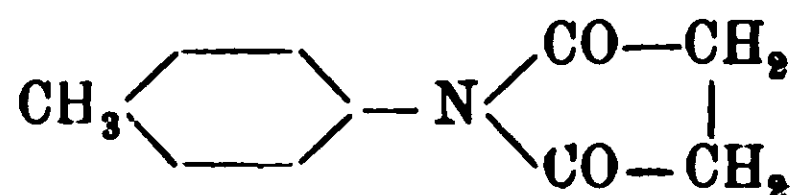
Si può anche far gocciolare la soluzione idroalcoolica concentratissima del solfato di diammina, nel nitrito d'etile raffreddato con ghiaccio, portare poi la miscela all' ebullizione, mantenervela fino allo sviluppo completo dell'azoto, procedendo poi come sopra.

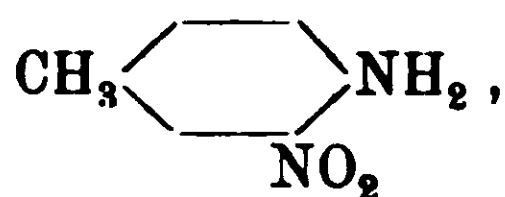
Il nitroxilolo, ridotto con ferro ed acido acetico, dette una base, il cui punto d'ebullizione 210–212°, come pure il punto di fusione del derivato acetilico concordavano rispettivamente col punto di ebullizione della base di Nölting e col punto di fusione del suo acetilderivato. Il fatto poi che la succinimmide da noi preparata con questa base, risultò più stabile dei suoi altri cinque isomeri, concorda perfettamente colla costituzione della base stessa.

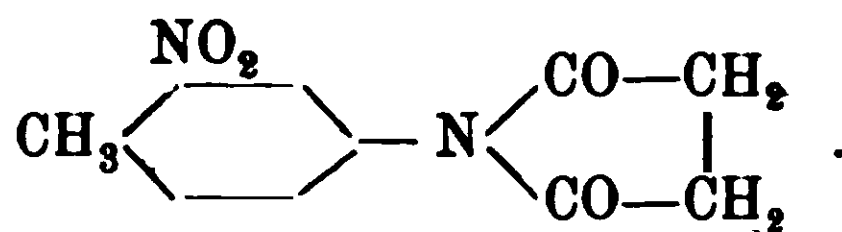
Infine vogliamo accennare ad un'altra via che potrebbe forse condurre alla preparazione della stessa base, sebbene non ci sia stato possibile, per il passaggio di uno di noi nell'industria, completare le ricerche a tale scopo iniziate.

[1] Ber. XVII, 2652 (1884).

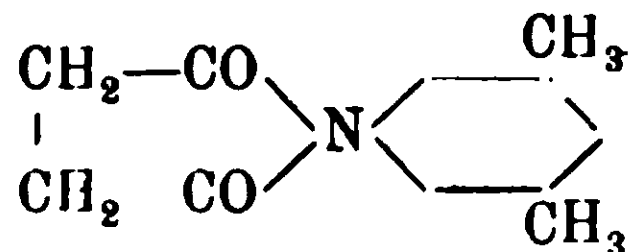
Nitrando la paratoluilsuccinimmide

$$CH_3\langle C_6H_4 \rangle - N \langle \begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}$$

con acido nitrico fumante, si ottenne una sostanza, la quale cristallizza benissimo dall'alcool in laminette tendenti leggermente al giallo aranciato e che fondono a 137°. Come è noto, nitrando l'acetoparatoluidina [1] o la benzoilparatoluidina [2] si ottengono derivati della base

$$CH_3\langle C_6H_3 \rangle NH_2 ,\quad (NO_2)$$

quindi noi prevedevamo che il composto fondente a 137° fosse un derivato di questa stessa base. La scomposizione con idrato potassico però, ci ha dimostrato che il composto da noi ottenuto era

$$\overset{NO_2}{CH_3\langle C_6H_3 \rangle} - N \langle \begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix} .$$

La differenza di comportamento nella nitrazione tra il derivato acetilico e benzoilico da una parte e quello succinilico dall' altra non può dipendere da una diversità di funzione chimica tra i gruppi, ma bensì deve esservi una ragione sterica. Noi sappiamo che nitrando un derivato parabisostituito, quando ambedue i sostituenti sono della medesima classe, il gruppo nitro va vicino (in posizione orto) al gruppo più piccolo [3].

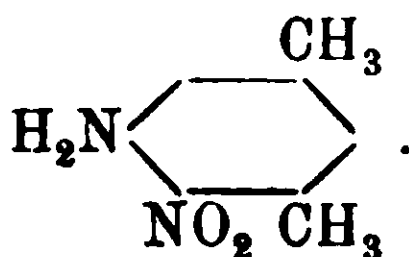
In seguito a questo risultato noi abbiamo tentato di nitrare la succinimmide

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2\ \ CO \end{matrix} \rangle N \langle C_6H_3 \rangle \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$$

(1) Beilstein et Kuhlberg, Liebig's Ann. **155**, 23.

(2) Hübner, ibidem, **208**, 313.

(3) Lellmann, "Principien der organischen Synthese", Introduzione; Kehrmann, Ber. XXIII, 130 (1890).

nella speranza che il gruppo nitro entrasse a preferenza tra i due metili. L'esperienza ha dimostrato la formazione di due nitroderivati, di cui uno dava una nitroxilidina non conosciuta. Nitrando la metaxilidina simmetrica, si forma secondo Nölting e Forel [1] soltante il composto

$$H_2N\langle\ \rangle \quad (CH_3,\ NO_2\ CH_3).$$

Se l'esperienza non ha completamente corrisposto allo scopo, pure essa rende probabile che nella nitrazione di un derivato acido della metaxilidina simmetrica, opportunamente scelto, si possa giungere ad introdurre il gruppo nitro tra i due metili e arrivare così facilmente alla metaxilidina vicinale il cui studio particolareggiato sarebbe sotto molti riguardi veramente interessante.

Roma, Istituto chimico.

Contributo allo studio della costituzione dei composti inorganici;

III. nota di A. WERNER ed A. MIOLATI.

(*Giunta il 3 dicembre 1896*).

In due precedenti comunicazioni [2] abbiamo mostrato con molti esempi, come la conducibilità elettrica molecolare dei sali metallammoniacali, sia intimamente collegata colla loro costituzione; e basandoci su questa relazione abbiamo potuto proporre una razionalo partizione dei composti metallammoniacali. Questa partizione, divenuta d'importanza fondamentale per l'interpretazione della costituzione dei composti suddetti, è stata nel frattempo quasi generalmente riconosciuta. Data l'importanza che ha la conoscenza della costituzione dei composti metallammoniacali per lo sviluppo

(1) Loco citato, pag. 2679.

(2) Gazz. chim. ital. XXIII, II, 140; XXIV, II.

della dottrina della costituzione dei composti inorganici, non ci è sembrato inutile proseguire le nostre esperienze sulle conducibilità molecolari, sebbene fossimo convinti che ormai soltanto in pochi casi si sarebbe trovato qualcosa di essenzialmente nuovo.

Dei risultati nuovamente ottenuti, quelli dati dal dinitritocloro-triammincobalto, dal cloruro di diclorodiaquodiammincobalto e dai sali di solfatopentammincobalto presentano speciale interesse e li sviluppiamo qui appresso, in seguito ai valori numerici.

1. *Sul clorodinitritotriammincobalto di Jörgensen.*

Jörgensen ha ottenuto per azione dell'acido cloridrico sul trinitritotriammincobalto che cristallizza in lamelle, un composto $Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_3\\Cl\end{matrix}$, nel quale secondo il suo modo di vedere l'atomo di cloro è legato all'ammoniaca, i gruppi NO_2 al cobalto. Che questa ipotesi, che fu già precedentemente respinta come erronea, sia del tutto insostenibile, è confermato nel modo più evidente dalle seguenti determinazioni di conducibilità.

1° La soluzione fu fatta in un palloncino.

Temperatura 0°	Diluizione = 256
Prima determinazione	μ = 42,67
Dopo 1 minuto	50,24
„ 3 „	55,55
„ 12 „	62,25
„ 32 „	67,42

2° La soluzione fu latta nella cellula.

Temperatura 0°	Diluizione = 240,5
Prima determinazione	μ = 33,39
Dopo 2 minuti	42,42
„ 4 „	49,11
„ 6 „	53,41
„ 12 „	60,99
„ 17 „	63,07
„ 40 „	66,05
„ 70 „	69,71

3° La soluzione fu fatta anche in questo caso direttamente nella cellula, e occorsero per far ciò circa 5 minuti.

Temperatura 0°		Diluzione = 256
Prima determinazione		μ = 28,69
Dopo	2 minuti	32,13
"	5 "	34,67
"	8 "	36,99
"	11 "	38,19
"	17 "	39,24
"	24 "	40,30
"	30 "	40,83
"	42 "	42,30
"	50 "	43,24
"	60 "	44,19
"	75 "	45,54
"	205 "	56,70

Le soluzioni 1 e 3 furono misurate dopo essere rimaste a 25°.

v	μ_1	μ_2	μ
256	125,2	124,7	125,0
512	127,5	127,0	127,2
1024	129,3	128,8	129,0

Le ultime misure citate mostrano che dopo raggiunta la costanza della conducibilità, nella soluzione è contenuto un sale con un jone negativo monovalente. Come risulta dall'aumento piccolissimo dei valori osservati col crescere della diluizione, questo sale è quasi completamente dissociato; $\mu\infty$ si può calcolare in media 131,3.

Il notevole aumento della conducibilità col tempo, prova che nel composto originario il cloro non agisce come jone, e conseguentemente non può essere unito all' ammoniaca; nella soluzione acquosa poi, raggiunto il massimo della conducibilità è contenuto un solo jone, questo è, come si può anche chimicamente constatare, l'atomo di cloro. Questo deve essere adunque originariamente in legame diretto coll' atomo di cobalto, ciò che concorda completamente coi bassi valori della conducibilità osservati nelle prime misure.

Abbiamo così potuto constatare un altro esempio in cui tutti i resti acidi non funzionino dapprima come joni, cioè dobbono essere direttamente legati all'atomo di cobalto. Noi non crediamo che questo fatto già più volte evidentemente constatato possa ancora esser posto in dubbio; stabilito questo però, bisogna necessariamente concludere che anche le molecole d'ammoniaca siano legate direttamente all'atomo di cobalto; ogni altra ipotesi condurrebbe a conclusioni che non possono concordare in alcuna maniera coi fatti.

Citiamo qui anche alcuni dati sulla conducibilità del trinitritotriammincobalto di Gibbs, del quale finora fu pubblicata sola una misura preliminare. Questo trinitritotriammincobalto non conduce quasi affatto. Essendo assai difficile determinare il minimo dell'intensità del suono, e dovendosi fare le letture verso l'estremità del ponte, si dovettero fare molte determinazioni per ottenere numeri che concordassero tra loro. Non fu neppur possibile fare determinazioni per diluizioni superiori a 1000 litri.

I valori che segnano sono perciò soltanto approssimativamente esatti.

	v	μ	
$Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$	500	1,46	Media di tre determinazioni.
	1000	1,64	

Il significato di questi valori diviene chiarissimo paragonandoli coi seguenti ottenuti, pel nitrito di croceocobalto.

Nitrito di croceocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)NO_2$

v	μ_1	μ_2	μ
64	82,49	82,32	82,41
128	84,36	84,53	84,45
256	86,42	86,42	86,42
512	87,80	87,99	87,89
1024	89,85	90,16	90,01

Trovare per un'ipotesi argomenti più decisivi di quelli forniti da queste cifre non ci sembra possibile.

2. *Sulla conducibilità molecolare del cloruro di nitritoclorotetrammincobalto* $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right)Cl$.

Come nel composto sopra considerato i gruppi NO_2 e un atomo di cloro erano legati direttamente all'atomo di cobalto, così deve essere anche pei sali di nitritoclorotetrammincobalto che si formano per azione dell'acido cloridrico sui sali crocei. Noi abbiamo perciò studiato anche un sale di questa serie, e per semplicità appunto il cloruro.

Temperatura 25°	Diluizione = 256
Prima determinazione	μ = 179,8
Dopo 2 minuti	196,9
„ 5 „	198,5
„ 10 „	200,3
„ 25 „	201,8

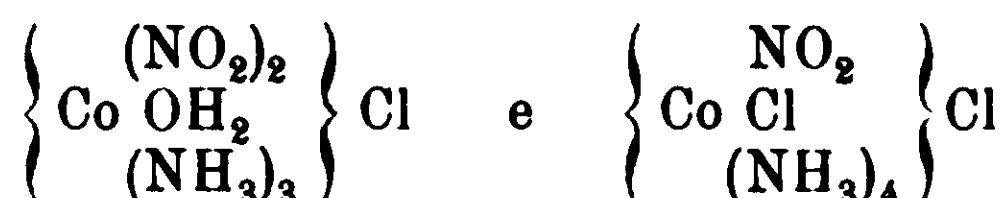
Da queste misure si vede anzitutto che il secondo atomo di cloro si jonizza solamente a poco a poco col tempo, questa jonizzazione però procede a 25° rapidissima. Perciò abbiamo anche in questo caso fatto una serie di esperienze a 0°.

Temperatura 0°	Diluizione = 240,3
Prima determinazione	μ = 68,06
Dopo 3 minuti	77,00
„ 5 „	82,65
„ 9 „	87,47
„ 18 „	95,27
„ 24 „	97,29
„ 33 „	99,4
„ 56 „	103,1
„ 70 „	104,0

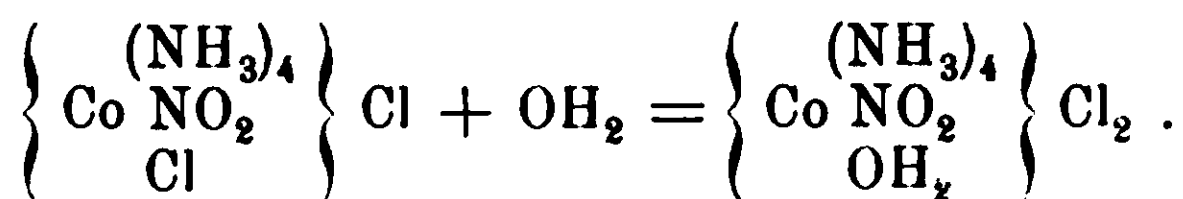
Fu determinata a 25° la conducibilità di una soluzione rimasta a sè circa 17 ore:

v = 256	512	1024	2048
μ = 202,9	211,4	217,4	225,7

Dopo quattro giorni la conducibilità della stessa soluzione era inalterata. La conclusione che si può trarre da queste misure è che un atomo di cloro deve essere legato direttamente coll'atomo di cobalto, e perciò non agisce come jone. È interessante constatare che il valore iniziale della serie di determinazioni a 0°, $\mu = 68{,}06$, concorda press'a poco coi valori finali delle corrispondenti serie pel dinitritoclorotriammincobalto, $\mu = 67{,}42$, $\mu = 69{,}71$ e $\mu = 56{,}7$, ciò che in altri termini significa, che i due composti

$$\left\{ \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ Co\ OH_2 \\ (NH_3)_3 \end{matrix} \right\} Cl \quad e \quad \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ Co\ Cl \\ (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} Cl$$

per uguale diluizione hanno press' a poco la stessa conducibilità, in accordo col comportamento da attendersi secondo le formole date sopra.

Lo stato finale del cloruro di nitritoclorotetrammincobalto in soluzione è, come mostrano i valori finali della conducibilità, un composto con due joni negativi monovalenti, vale a dire deve essersi compiuta nella soluzione la relazione seguente:

$$\left\{ \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Co\ NO_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl + OH_2 = \left\{ \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Co\ NO_2 \\ OH_2 \end{matrix} \right\} Cl_2 .$$

A questo fatto ha già accennato Jörgensen.

Sui sali diclorotetrammincobaltici.

(Sali Prasei).

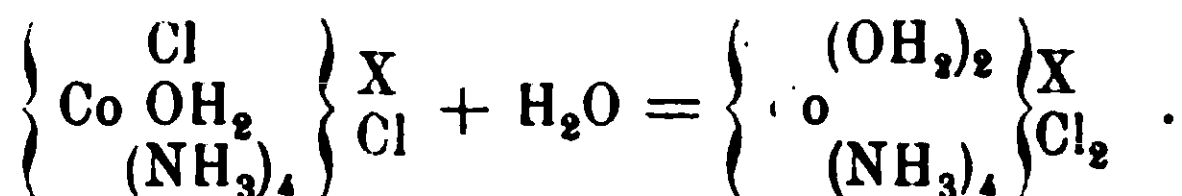
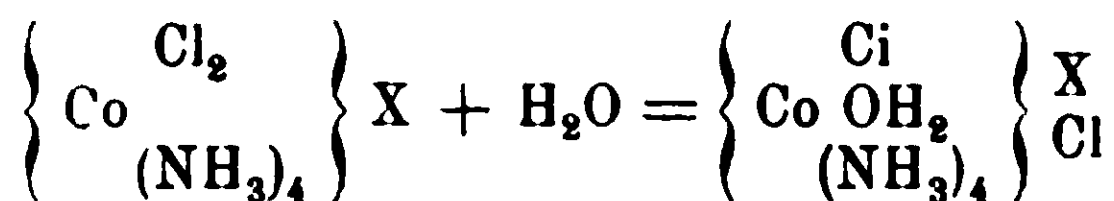
Come conclusione ad uno studio chimico dettagliato dei sali diclorotetrammincobaltici abbiamo per caratterizzare più esattamente questa serie, determinata la conducibilità elettrica molecolare di diversi termini di essa.

I risultati essenziali di questa ricerca sono i seguenti:

Tutti i sali della serie dicloroprasea mostrano una conducibilità che cresce col tempo, ciò che prova che certi gruppi i quali appena avvenuta la soluzione, non sono elettroliticamente dissociati, passano gradatamente allo stato jonico per azione dell'acqua solvente.

I processi che avvengono sono espressi dalle seguenti equazioni:

$$\left\{ \begin{matrix} & Cl_2 \\ Co & \\ & (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} X + H_2O = \left\{ \begin{matrix} & Ci \\ Co & OH_2 \\ & (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} X \\ Cl \end{matrix}$$

$$\left\{ \begin{matrix} & Cl \\ Co & OH_2 \\ & (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} X \\ Cl \end{matrix} + H_2O = \left\{ \begin{matrix} & (OH_2)_2 \\ Co & \\ & (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} X \\ Cl_2 \end{matrix} .$$

Secondo il sale impiegato, la reazione termina colla prima fase, oppure avvengono entrambe. Accade il primo nella trasformazione di $\left\{ \begin{matrix} & Cl_2 \\ Co & \\ & (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} SO_4$ in $\left\{ \begin{matrix} & Cl \\ Co & OH_3 \\ & (NH_3)_4 \end{matrix} \right\} SO_4$, il secondo negli altri sali studiati.

I sali diclorotetrammincolbatici sono in soluzione acquosa relativamente più stabili del sale dibromotetrammincobaltico precedentemente studiato, inquantochè è possibile, quando si operi rapidamente, di ottenere valori iniziali della conducibilità di poco superiori di quelli che furono ottenuti per sali cobaltammoniacali contenenti un jone negativo monovalente e comportantisi normalmente.

Queste sono le principali conseguenze delle determinazioni che seguono; il comportamento caratteristico di ciascun eomposto sarà discusso in appresso colla, scorta dei numeri.

Bromuro di diclorotetrammincobalto $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Br$.

1° Cambiamento della conducibilità col tempo.

Diluizione = 512.

			μ				μ
1° Prima determ.			μ = 121,0	2° Prima determ.			μ = 116,6
Dopo	1	minuto	139,2	Dopo	1	minuto	133,5
„	3	„	165,2	„	4	„	171,2
„	5	„	193,6	„	7	„	206,8
„	10	„	237,4	„	11	„	242,6
„	15	„	271,4	„	20	„	295,1
„	30	„	314,2	„	32	„	320,0
				„	40	„	332,1

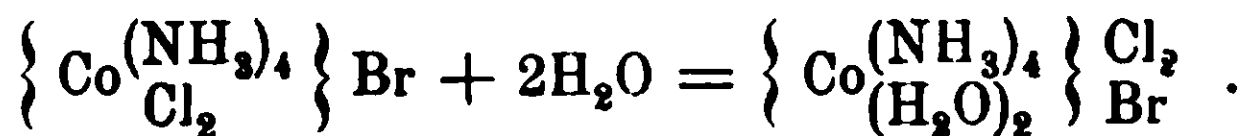
2° Massimo della conducibilità.

v	μ_1	μ_2	μ
512	374,2	371,0	372,6
1024	392,9	387,8	390,3
2048	408,2	406,2	407,2

Dai valori iniziali della conducibilità si scorge che il bromuro di diclorotetrammincobalto si scioglie dapprima quasi inalterato, poichè il bromuro di carbonatotetrammincobalto $\left\{ Co^{CO_3}_{(NH_3)_4} \right\} Br$, che è assolutamente stabile, dà per una diluizione di 500 litri i seguenti valori:

v	μ_1	μ_2	μ
	Bromuro di carbonatotetrammincobalto:		
500	103,4	103,6	103,5
	Bromuro di diclorotetrammincobalto:		
512	121,0	116,6	118,8

Il valore della conducibilità massima per 1024 litri, $\mu = 390,3$, mostra che alla fine è avvenuta una completa trasformazione del sale con un jone negativo in quello con tre ioni negativi.

$$\left\{ Co^{(NH_3)_4}_{Cl_2} \right\} Br + 2H_2O = \left\{ Co^{(NH_3)_4}_{(H_2O)_2} \right\} {}^{Cl_2}_{Br} .$$

Nitrito di diclorotetrammincobalto $\left(Co^{(NH_3)_4}_{Cl_2} \right) NO_2 + 1\ ^1/_2$ aq.

1° Cambiamento della conducibilità col tempo.

Diluizione = 1024 litri.

1° Prima determ.	μ = 120,9	2° Prima determ.		μ = 139,1
Dopo 1 minuto	126,3	Dopo 3 minuti		194,8
„ 10 „	230,9	„ 7 „		246,3
„ 15 „	275,1	„ 13 „		292,2
„ 20 „	297,3	„ 22 „		326,1
„ 30 „	327,6	„ 38 „		360,4
		„ 60 „		381,4

2° Massimo della conducibilità.

(Determinato dopo 3 ore)

v	μ_1	μ_2	μ
1024	392,2	390,4	391,3
2048	411,6	410,4	411,0

Da queste misure si ricavano, pel nitrito, conseguenze analoghe a quelle esposte pel bromuro.

Nitrato di diclorotetrammincobalto $\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)NO_3$.

1° Cambiamento della conducibilità col tempo.

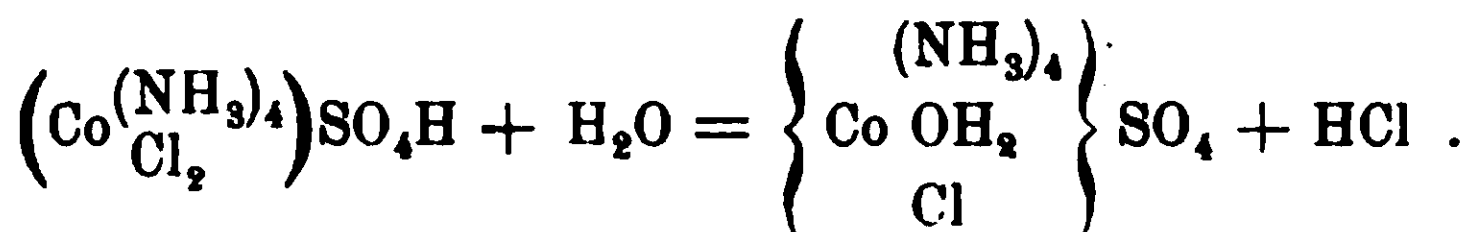
1° Diluizione = 256		2° Diluizione = 512	
Prima determinaz.	μ = 103,9	Prima determinaz.	μ = 133,5
Dopo 3 minuti	139,8	Dopo 2 minuti	163,7
„ 5 „	159,3	„ 4 „	189,7
„ 10 „	194,9	„ 8 „	226,7
„ 15 „	216,9	„ 12 „	256,4
„ 31 „	255,5	„ 20 „	288,5
„ 42 „	270,2	„ 30 „	301,6
		„ 60 „	323,0

2° Massimo della conducibilità.

v	μ_1	μ_2	μ
256	319,2	—	319,2
512	336,9	338,3	337,6
1024	349,9	352,9	351,4
2048	368,8	372,8	370,8

Queste misure conducono a conclusioni analoghe a quelle ricavate dalla conducibilità molecolare del bromuro e nitrito.

C'è sembrato poi interessante di determinare la conducibilità del disolfato di diclorotetrammincobalto, per vedere quale cambiamento di conducibilità, fosse causato dalla reazione

$$\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)SO_4H + H_2O = \left\{ \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Co\ OH_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} SO_4 + HCl \;.$$

Bisolfato di diclorotetrammincobalto $\left(Co^{(NH_3)_4}_{Cl_2}\right)SO_4H$.

1° Cambiamento della conducibilità col tempo.

Temperatura 25° Diluizione = 256 .

1° Prima determ.	μ = 390,9		2° Prima determ.	μ = 372,7
Dopo 1 minuto	396,0		Dopo 1 minuto	381,6
„ 3 „	402,6		„ 3 „	390,9
„ 5 „	409,1		„ 5 „	400,8
„ 10 „	419,2		„ 11 „	419,2
„ 25 „	422,5		„ 15 „	422,5
			„ 20 „	424,4
			„ 30 „	426,1
			„ 45 „	426,5

3° Prima determinazione	μ = 378,4
Dopo 1 minuto	387,3
„ 3 „	395,9
„ 5 „	404,2
„ 10 „	415,7
„ 15 „	419,2
„ 30 „	421,0

2° Massimo della conducibilità.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ
256	438,8	442,7	435,4	438,9
502	468,1	470,0	464,2	467,4
1024	494,5	497,6	492,5	494,8

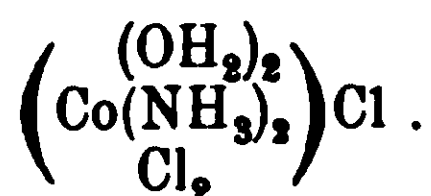
Si è inoltre osservato il fatto interessante, che questa conducibilità massima è identica a quella di una soluzione d'una molecola di cloroaquotetrammincobalto in acido cloridrico $\frac{1}{256}$ normale

Conducibilità del $\left(Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\ OH_2\\ Cl\end{matrix}\right)SO_4$ *in acido cloridrico* $\frac{1}{256}$ *normale.*

v	μ_1	μ_2	μ
256	440,7	438,8	439,7
512	469,1	467,0	468,1
1024	497,6	494,6	496,1

Con che è completamente chiarita la reazione che avviene nella soluzione acquosa del bisolfato di diclorotetrammincobalto.

Sulla conducibilità del cloruro di diclorodiaquodiammincobalto

$$\left(Co \begin{matrix}(OH_2)_2\\ (NH_3)_2\\ Cl_2\end{matrix}\right)Cl\ .$$

Pel confronto coi sali presei fu anche studiato questo sale diaquopreseo.

1° Diluizione 64 litri	Temperatura 25°
Prima determinazione	$\mu =$ 98,65
Dopo 1 minuto	123,9
„ 2 „	133,7
„ 4 „	143,3
„ 6 „	151,2
„ 10 „	155,3
„ 15 „	158,1
„ 33 „	161,8
„ 45 „	163,3

2° Diluizione 128 litri	Temperatura 25°
Prima determinazione	$\mu =$ 306,2
Dopo 1 minuto	315,0
„ 4 „	317,5
„ 7 „	323,9
„ 10 „	326,7
„ 15 „	329,3
„ 20 „	330,5
„ 30 „	333,2
„ 40 „	334,6

3° Diluizione 32 litri		Temperatura 0°
Prima determinazione		$\mu =$ 66.06
Dopo	1 minuto	97,65
„	3 „	114,0
„	5 „	122,1
„	8 „	126,3
„	14 „	130,1
„	20 „	131,2
„	35 „	132,8
„	43 „	134,5
„	52 „	137,8

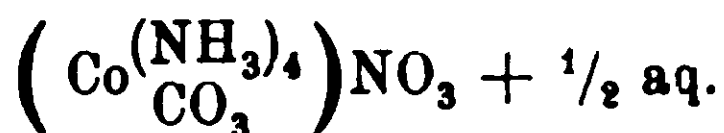
Conducibilità massima

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5
32	277,8	—	—	—	270,0
64	307,6	317,8	—	311,9	299,3
128	333,6	339,4	338,0	337,2	832,9
256	356,2	361,7	353,2	358,5	354,8
512	376,2	379,7	364,8	379,0	363,9
1024	388,0	392.9	377,4	390,0	—
2048	392,0	399,6	382,0	—	—

La prima soluzione era stata 40 ore a temperatura ordinaria, la seconda e la terza 24 ore, le due ultime furono preparate al mattino, stettero durante la giornata nel termostato a 25° e furono misurate la sera.

I numeri mostrano che lo stato finale della soluzione corrisponde alla completa jonizzazione dei tre atomi di cloro; le deviazioni nelle singole serie di determinazioni significano probabilmente che col tempo avviene nella soluzione una decomposizione del complesso $\left(Co{(NH_3)_2 \atop (OH_2)_4}\right)$.

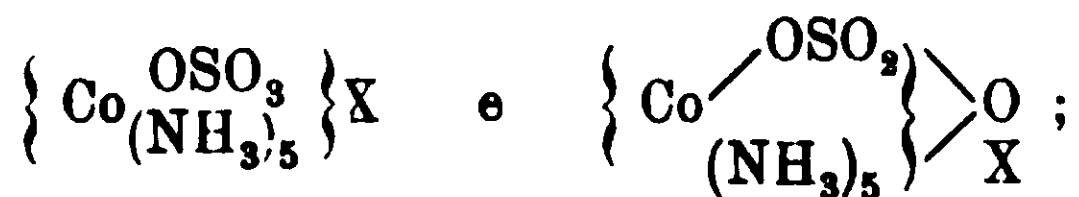
Tanto la prima serie eseguita a 25° come la terza a 0° mostrano che in principio si ha da fare con un sale contenente un solo jone acido monovalente. Per confronto con un sale simile può porsi qui appresso la conducibilità del *nitrato di carbonatotetrammincobalto* il cui comportamento è del tutto normale.

$$\left(Co{(NH_3)_4 \atop CO_3}\right)NO_3 + {}^1/_2 \text{ aq.}$$

Temperatura = 25°

v	μ_1	μ_2	μ
32	83,50	83,67	83,59
64	86,30	86,26	86,28
128	89,78	89,72	89,75
256	92,55	92,16	92,35
512	94,30	94,14	94,22
1024	96,60	96,08	96,34

La conducibilità nella serie solfatopentammincobaltica.

Nuovi risultati lasciava prevedere lo studio della serie solfatopentamminica $\left(Co_{(NH_3)_5}^{SO_4}\right)X$. Si possono scrivere i composti con una delle due formolo seguenti :

$$\left\{ Co_{(NH_3)_5}^{OSO_3} \right\} X \quad e \quad \left\{ Co \begin{matrix} \diagup OSO_2 \\ (NH_3)_5 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} > O \\ \diagdown X \end{matrix} ;$$

la prima formola astrae dai legami di valenza, la seconda li indica schematicamente. Qualunque di esse si accetti, è da prevedere che il complesso $\left(Co_{(NH_3)_5}^{SO_4}\right)$ agisca come jone unico, poichè il residuo solforico è legato al cobalto almeno per una cosidetta valenza. Le determinazioni hanno confermato questo caso interessante.

Bromuro di solfatopentammincobalto $\left(Co_{SO_4}^{(NH_3)_5}\right)Br$

v	μ_1	μ_2	μ
32	79,50	79,17	79,34
64	91,96	91,59	91,78
128	96,73	96,43	96,58
256	101,7	101,5	101,6
512	106,6	106,4	106,5
1024	114,3	114,2	114,2

Nitrato di solfatopentammincobalto $\left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_4}\right)NO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
64	78,66	78,59	78,63
128	85,13	85,13	85,13
256	89,72	89,74	89,73
512	94,62	94,66	94,64
1024	101,6	101,6	101,6

Solfato di solfatopentammincobalto $\left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_4}\right)\frac{SO_4}{2}$

v	μ_1	μ_2	μ
64	111,66	111,66	111,66
128	132,42	132,70	132,56
256	152,68	152,68	152,68
512	169,24	169,24	169,24
1024	183,66	183,78	183,72
2048	198,16	197,96	198,06

I valori iniziali della conducibilità corrispondono completamente, come si vede, alla dissociazione in $\left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_4}\right)$ ed X. Tuttavia pel crescere della diluizione si ha un aumento troppo rapido dei valori. La conducibilità degli elettroliti binari cresce in media tra $v = 32$ e $v = 1024$ di circa 10 unità : qui abbiamo invece :

Bromuro	$\mu_{23} = 79,34$ $\mu_{1024} = 114,2$	Differenza	34,9
Nitrato	$\mu_{32} = 78,63$ $\mu_{1024} = 101,60$	Differenza	22,97

Onde sembra assai verosimile, che l'jone $\left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_4}\right)$ colla diluizione si idrati in parte passando a $\left(Co^{(NH_3)_5}_{OH_2}\right)$.

Per completare le nostre precedenti ricerche sulla conducibilità dei sali cobaltammoniacali, abbiamo ancora eseguito le seguenti misure :

Nitrato di nitratoaquotetrammincobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\OH_2\\NO_3\end{matrix}\right)(NO_3)_2$.

Diluizione 128 — Temperatura 25°

1° Prima determ.	μ = 255,0	2° Prima determ.	μ = 256,9
Dopo 1 minuto	274,1	Dopo 1 minuto	276,9
„ 2 „	287,9	„ 3 „	291,1
„ 4 „	299,7	„ 5 „	301,0
„ 7 „	304,8	„ 10 „	304,8
„ 10 „	306,1	„ 20 „	306,1
„ 15 „	307,6		

La conducibilità massima delle soluzioni dette :

v	μ_1	μ_2	μ
128	305,4	306,8	306,1
256	322,3	323,0	322,7
512	353,4	354,3	353,8
1024	374,2	374,2	374,2
2048	388,5	388,5	388,5

Questi valori, che rappresentano la conducibilità di una soluzione di $\left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right\}(NO_3)_3$, concordano assai bene con quelli della conducibilità del corrispondente cloruro, ottenuti colla determinazione della massima conducibilità delle soluzioni di cloruro di cloroaquotetrammincobalto.

Cloruro di cloroaquotetrammincobalto $\left(Co\begin{matrix}Cl\\OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Cl_2$

(preparato dal cloruro praseo).

v	μ_1	μ_2	μ
128	221,2	221,3	221,3
256	254,7	252,6	253,7
512	297,6	289,9	293,7
1024	319,2	318,6	318,9

Dopo cinque ore il massimo era raggiunto, poichè non varia neppure dopo 4 giorni.

v	μ_1	μ_2	μ
128	320,7	321,9	321,3
256	341,8	343,1	342,5
512	362,9	363,5	363,2
1024	380,3	381,0	380,6

La concordanza di questi valori con quelli del nitrato segue dal fatto che da entrambe le serie di esperienze, si deduce quasi lo stesso valore per la velocità di migrazione dell'jone $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right)^{III}$; dal nitrato 72,6, dal cloruro 71,2.

Nitrato di cloropentammincobalto $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)NO_3$.

64	191,36	190,82	191,09
128	201,56	201,56	201,56
256	212,8	212,8	212,8
512	221,6	221,4	221,5
1024	228,4	228,6	228,5
2048	232,2	233,0	232,6

Solfato di cloropentammincobalto $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)SO_4$.

64	218,8	—	218,8
128	240,2	240,8	240,5
256	253,4	254,0	253,7
512	266,4	267,4	266,9
1024	275,6	276,6	276,1
2048	284,2	285,4	284,8

Il forte aumento della conducibilità del solfato colla diluizione mostra un passaggio al sale acquopentamminico.

Bromuro di cloropentammincobalto $\left(Co_{(NH_3)_5}^{Cl}\right)Br_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
128	231,6	233,4	232,5
256	247,2	248,2	247,7
512	259,0	259,6	259,3
1024	270,0	270,0	270,0
2048	275,0	276,2	275,6

Cloruro di aquopentammincobalto $\left(Co_{(NH_3)_5}^{OH_2}\right)Cl_3$.

128	330,2	331,0	330,6
256	354,3	355,0	354,7
512	381,5	381,4	381,4
1024	393,3	394,1	393,7
2048	410,2	410,7	410,4

Nitrato di aquopentammincobalto $\left(Co_{(NH_3)_5}^{OH_2}\right)(NO_3)_3$.

128	321,9	321,1	321,5
256	344,4	344,9	344,6
512	362,4	362,3	363,3
1024	379,8	379,0	379,4
2048	394,5	394,3	394,4

Nitrato di esammincobalto $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$.

128	329,5	329,9	329,7
256	354,6	355,6	355,1
512	380,5	381,1	380,8
1024	396,3	397,7	397,0
2048	413,2	413,6	413,4

I valori accennano ad una leggera scomposizione idrolitica.

Colle misure qui comunicate sono state studiate le conducibilità

di circa cinquanta differenti sali cobaltammoniacali. In tutti i casi potè essere constatata una soddisfacente concordanza del loro comportamento di fatto con quello prevedibile secondo la teoria. Estendendo le determinazioni a un numero così grande di sali, era possibile incontrare eccezioni: se ciò non è finora accaduto, ci sembra la loro possibilità non esclusa, ma tuttavia assai improbabile pel cobalto. Perciò assumeremo adesso il compito di caratterizzare completamente i sali metallamoniacali di altri elementi.

Zurigo - Roma, Luglio 1896.

Comportamento dell'acido tioacetico colle soluzioni saline;

II nota di N. TARUGI.

(*Giunta l'8 gennajo 1897*).

In una mia memoria, già pubblicata nella Gazzetta chimica [1], esposi il comportamento dell'acido tioacetico coi sali di mercurio, di rame, di cadmio, di argento e di piombo, ora avendo continuato lo studio di simile argomento riferisco nella presente nota i risultati d'altre esperienze.

L'acido tioacetico e i sali di bismuto.

Era naturalmente prevedibile che i sali di bismuto per la loro insolubilità in liquidi neutri, mal si prestassero alla preparazione del tioacetato corrispondente, conoscendo la rapida scomposizione dei tioacetati per la presenza di acidi inorganici liberi e difatti ogni qualvolta si fa agire l'acido tioacetico in soluzioni bismutiche neutre o appena acide, tanto da poter tenere il bismuto in soluzione, si forma sempre un precipitato nero che raccolto, asciugato e lavato con solfuro di carbonio purissimo e di nuovo seccato nel vuoto all'analisi ha dato i seguenti resultati:

Composto nero ottenuto dal nitrato di bismuto.

I. Esperienza. - Sost. gr. 0,6875 dettero gr. 0,68742 di Bi^2S^3.

(1) N. Tarugi, " Comportamento dell'acido tioacetico colle soluzioni saline ". Estratto Gazz. chim. ital. t. XXV, p. I, 1895.

II. Esperieza. — Sost. gr. 0,8542 dettero gr. 0,85416 di Bi^2S^3.

Composto nero ottenuto dal cloruro di bismuto.

I. Esperienza. — Sost. gr. 0,5301 dettero gr. 0,5300 di Bi^2S^3.
II. Esperienza. — Sost. gr. 0,6954 dettero gr. 0,6957 di Bi^2S^3.

Composto nero ottenuto dal solfato di bismuto.

I. Esperienza. — Sost. gr. 0,7452 dettero gr. 0,74514 di Bi^2S^3.
II. Esperienza. — Sost. gr. 0,4219 dettero gr. 0,4217 di Bi^2S^3.

È ii solfuro di bismuto (Bi^2S^3).

La preparazione del tioacetato di bismuto si effettua, sciogliendo l'idrato di bismuto nell'acido tioacetico filtrando e lasciando la soluzione a sè riparata dalla luce. Dopo un certo tempo, colla lenta evaporazione dell'acido tioacetico che vi si trova in eccesso, si depositano dei cristalli prismatici a base quadrata, lunghissimi e trasparenti. Si purificano ridisciogliendoli nell'acido tioacetico purissimo, filtrando e lasciando di nuovo la soluzione a depositare. Raccolta la massa cristallina; seccato completamente nel vuoto è sottoposta all'analisi che ci dette le cifre che seguono :

Gr. 0,7451 dettero gr. 0,4397 di Bi^2S^3.
Gr. 0,4842 dettero gr. 1,1060 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3COS)^3Bi$
Bi %	47,89	47,91
S %	21,25	22,22

È il tioacetato di bismuto $(CH^3COS)^3Bi$.

Proprietà del tioacetato di bismuto.

Il tioacetato di bismuto si presenta in bei cristalli prismatici lunghissimi che all'aria e alla luce dopo un po' di tempo si alterano divenendo scuri. Il suo punto di fusione è 85°.

L'acqua reagisce snl tioacetato di bismuto; ma in modo differente a seconda delle proporzioni usate e le condizioni colle quali si esperimenta.

Così aggiungendo al tioacetato di bismuto poca acqua e scaldando appena, la massa cristallina sparisce trasformandosi in una polvere rossa amorfa. Si raccoglie questo precipitato filtrando, si lava e si asciuga, si lava inoltre con solfuro di carbonio purissimo e dopo essiccamento nel vuoto si analizza.

Prodotto ottenuto dalla I. preparazione.

Sostanza gr. 0,5432 dettero gr. 0,2984 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,4821 dettero gr. 0,9684 di $BaSO^4$.

Prodotto ottenuto dalla II preparazione.

Sostanza gr. 0,6341 dettero gr. 0,3482 di Bi^2S^3.
Sostanza 0,3442 dettero gr. 0,6918 di $BaSO^4$.

	trovato	trovato
Bi %	44,52	44,32
S %	27,3	27,81

	calcolato per $(CH^3COS)^3BiS$
Bi %	44,61
S %	27,58

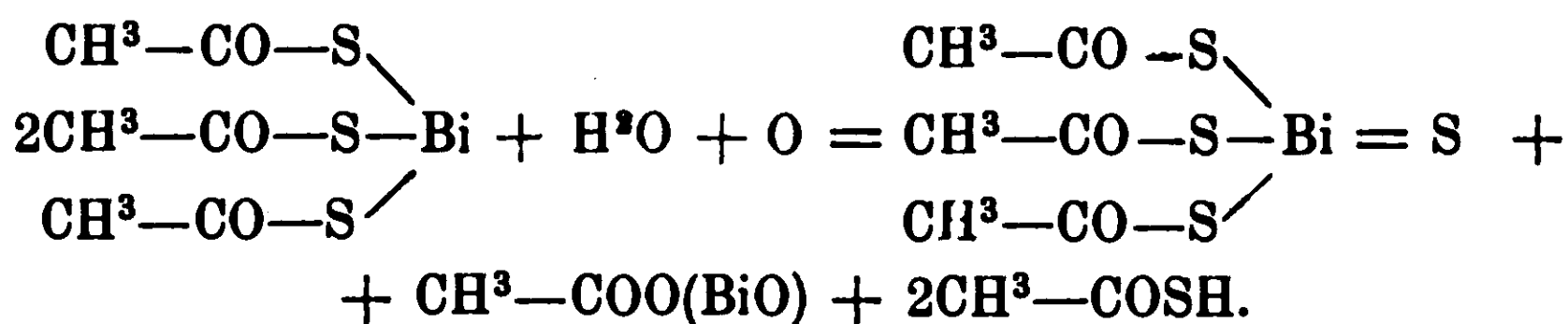
Volendo inoltre farmi un'idea, come procedesse simile reazione, ho tenuto dietro anche al liquido filtrato da questo composto ottenuto per l'azione dell'acqua nelle condizioni sovraindicate sopra il tioacetato di bismuto e ho potuto osservare che nel liquido si trova sempre la metà del bismuto disciolta e per mezzo di aggiunta di acido tioacetico e poche goccie di acido cloridrico e scaldando un poco ho potuto sempre ottenere

dal liquido filtrato dalla I esperienza gr. 0,2983 di Bi^2S^3
" " " " II " " 0,3480 " "

Come si vede chiaramente la metà del bismuto rimane disciolta nel liquido filtrato nel quale probabilmente vi si trova come acetato; la reazione del liquido è fortemente acida per acido tioacetato libero scevro d'idrogeno solforato, poichè alcune goccie del liquido danno con una soluzione di acetato di piombo il precipitato bianco di tioacetato di piombo.

Con molta approssimazione al vero credo di poter esprimere la reazione seguente con questa equazione:

$$\begin{matrix} CH^3-CO-S\diagdown \\ 2CH^3-CO-S-Bi \\ CH^3-CO-S\diagup \end{matrix} + H^2O + O = \begin{matrix} CH^3-CO-S\diagdown \\ CH^3-CO-S-Bi = S \\ CH^3-CO-S\diagup \end{matrix} +$$

$$+ CH^3-COO(BiO) + 2CH^3-COSH.$$

Cioè che avvenga anche un'ossidazione per mezzo dell'ossigeno dell'aria atmosferica riserbandomi di fare in proposito studi ulteriori. Sull'interesse del composto $(CH^3COS)^3BiS$ dal lato teorico discuteremo nelle nostre conclusioni.

Se al tioacetato di bismuto facciamo agire acqua in eccesso e si fa bollire, allora invece di un precipitato rosso se ne forma un altro di colore assai più scuro, mentre si nota un forte sviluppo di idrogeno solforato.

Si raccoglie il precipitato e dopo avere usato tutte quelle precauzioni accennate pei casi precedenti per essere garentiti sulla purezza del prodotto, si sottopone all'analisi, la quale ci offrì le cifre seguenti.

Ancora su questo caso faccio notare che i resultati analitici provengono dal prodotto preparato colle stesse norme, in diverse volte così che possiam essere sicuri sulla costanza di composizione.

I Esperienza (I preparazione).

Sostanza gr. 0,5421 dettero gr. 0,4400 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,4623 dettero gr. 0,6850 di $BaSO^4$.

II Esperienza (II preparazione).

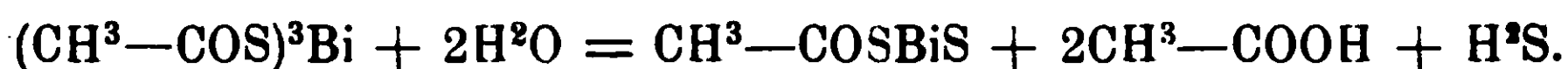
Sostanza gr. 0,4821 dettero gr. 0,392 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,6202 dettero gr. 0,8798 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $CH^3COSBiS$
Bi %	65,87	65,92
S %	20,33	20,38

È il composto $CH^3COSBiS$.

Ancora in questo caso ho tenuto conto del liquido filtrato dal precipitato e ho potuto vedere che in questa condizione nel filtrato non rimane disciolto neppure traccia di bismuto. Avendo notato sviluppo di idrogeno solforato, attraverso del liquido filtrato, tenuto a bassa temperatura, ho fatto passare una corrente di anidride carbonica allo scopo di cacciare tutto il gas solfidrico. Veduto che l'anidride carbonica che aveva gorgogliato nel liquido fatta passare attraverso a soluzioni acide di acetato di piombo e di nitrato di argento non dava più annerimento, ho determinato l'acidità del liquido, acidità dipendente da acido acetico libero, senza traccio di acido tioacetico e ho potuto vedere che per gr. 0,5000 di tioacetato di bismuto fatti bollire in apparecchio a ricadere con 50 cm^3 d'acqua, s'è formato una quantità di acido acetico di circa gr. 0,13. La determinazione dell'acido acetico è stato fatta per via volumetrica prendendo per indicatore la fenolftaleina.

Le cifre ottenute mi sembrano più che sufficienti per l'interpretazione, senza dubbio alcuno, della reazione del tioacetato di bismuto con acqua a caldo. Difatti l'equazione

$$(CH^3—COS)^3Bi + 2H^2O = CH^3—COSBiS + 2CH^3—COOH + H^2S.$$

Oltre spiegare la formazione del composto CH^3—COSBiS ci dice che per gr. 432 di tioacetato di bismuto se ne formano gr. 314 di CH^3—COSBiS e gr. 120 di acido acetico e sviluppo d'idrogeno solforato. Ora noi nelle esperienze eseguite pei gr. 0,5 di tioacetato di bismuto abbiamo ottenuto gr. 0,3598 di CH^3—COSBiS, sebbene il calcolato voglia gr. 0,3634, il resultato credo che non può essere in migliore armonia, e per la stessa quantità di sostanza, abbiamo trovato gr. 0,13 di acido acetico mentre il calcolato, ammettendo l'equazione sopracitata, sarebbe gr. 0,1388. Ci rimarrebbe la determinazione dell'idrogeno solforato che si forma, ma le cifre ottenute ci son sembrate più che sufficienti per fissare i nostri criteri in proposito.

Il tioacetato di bismuto trattato con ammoniaca a caldo si trasforma in un precipitato nero che raccolto, asciugato, lavato con solfuro di carbonio e seccato all'analisi dà

Sostanza gr. 0,5642 = gr. 0,56418 di Bi^2S^3.

È solfuro di bismuto (Bi^2S^3).

Nel medesimo modo il tioacetato di bismuto si comporta con le soluzioni d'idrato e carbonato sodico bollenti.

L'acido cloridrico diluito scioglie a caldo il tioacetato di bismuto, però se a tale soluzione si aggiunge acqua e si raffredda si deposita un precipitato nero fioccoso che raccolto all'analisi offre le cifre seguenti :

Sostanza gr. 0,4831 dettero gr. 0,4829 di Bi^2S^3.

È solfuro di bismuto (Bi^2S^3).

L'acido nitrico a caldo scioglie il tioacetato di bismuto con produzione di acido acetico, acido solforico, nitrato di bismuto e solfo.

Il solfuro di ammonio trasforma il tioacetato di bismuto in un composto nero che all'analisi si rivelò per solfuro di bismuto. Difatti :

Sostanza gr. 0,5012 dettero gr. 0,5001 di Bi^2S^3.

La medesima reazione avviene con gli altri solfuri alcalini.

Non priva d'interesse è la reazione che si effettua quando si fa agire sul tioacetato di bismuto l'acido solforico concentrato e freddo, istantaneamente si forma un precipitato rosso che viene raccolto, asciugato e ripetutamente lavato con solfuro di carbonio.

Analisi :

Gr. 0,5281 dettero gr. 0,3532 di Bi^2S^3,

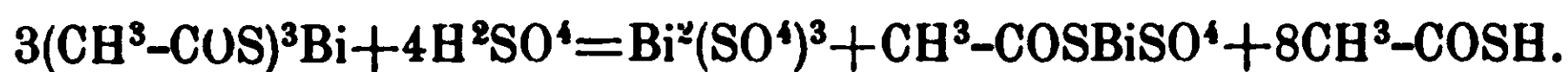
Gr. 0,6402 dettero gr. 0,7851 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per CH^3—$COSBiSO^4$
S %	16,90	16,66
Bi %	54,28	54,74

È il composto CH^3—$COSBiSO^4$.

Questo composto si può considerare come un sale misto dal bismuto, cioè solfato e tioacetato bismutico. Si altera rapidamente all'aria e alla luce.

La reazione avviene secondo l'equazione :

$$3(CH^3\text{-}COS)^3Bi + 4H^2SO^4 = Bi^2(SO^4)^3 + CH^3\text{-}COSBiSO^4 + 8CH^3\text{-}COSH.$$

Poichè nel liquido filtrato vi si trova sciolto il bismuto e da gr. 0,5 di tioacetato di bismuto ho potuto ottenere dal liquido filtrato dal cômposto CH^3—$COSBiSO^4$ formato, gr. 0,1965 di Bi^2S^3 cosa perfettamente d'accordo con l'equazione citata si richiede gr. 0,1968.

L'acido solforico concentrato e caldo trasforma invece il tioacetato di bismuto in un composto nero che all'analisi dà per
Sostanza gr. 0,6821 = gr. 0,6819 di Bi^2S^3.

È solfuro di bismuto Bi^2S^3.

Azione del calore sul tioacetato di bismuto.

Scaldando a secco il tioacetato di bismuto prima fonde e poi distilla in liquido di apparenza oleosa insolubile nell'acqua.

Trattando con acido nitrico il liquido ottenuto si decompone totalmente e tutto lo solfo passa ad acido solforico.

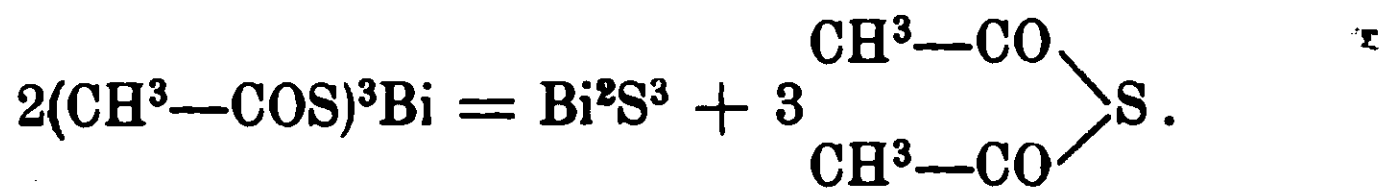
Analisi :
Gr. 0,1201 dettero gr. 0,2321 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix} \!\!>\! S$
S %	26,64	27,11

È l'anidride tiacetica. Anche gli altri caratteri fisici e chimici sono identici (1), punto di ebollizione 120°, odore caratteristico e con lungo contatto con acqua fredda si scinde in acido acetico e acido tioacetico.

Nella distillazione a secco del tioacetato di bismuto rimane indietro una sostanza che non è altro che solfuro di bismuto.
Gr. 0,3402 dettero gr. 0,3400 di Bi^2S^3.

La scomposizione del tioacetato quindi avviene secondo l'equazione :

$$2(CH^3-COS)^3Bi = Bi^2S^3 + 3 \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix} \!\!>\! S .$$

Azione dell' acido solforico nel composto $(CH^3-COS)^3BiS$ *(ottenuto per l' azione di poca acqua sul tioacetato di bismuto).*

Attesa la rapida scomposizione di questi prodotti il composto $(CH^3-COS)^3BiS$ per farne oggetto di ulteriori studii, è stato con-

(1) Laquemin, Vosselmann, J. 1859, 354.

servato in vaso chiuso riempito di gas inerte, a bassa temperatura e all' oscurità. Facendo su tale composto cadere goccia a goccia dell'acido solforico concentrato, raffreddando continuamente, si osserva che da rosso diviene rosso bruno, mentre si sviluppa dell'idrogeno solforato. Si raccoglie il nuovo prodotto lavandolo con alcool assoluto, asciugandolo, lavandolo di nuovo con solfuro di carbonio e seguendo tutte queste operazioni al riparo della luce, in un'atmosfera di gas inerte (CO^2) e a bassa temperatura.

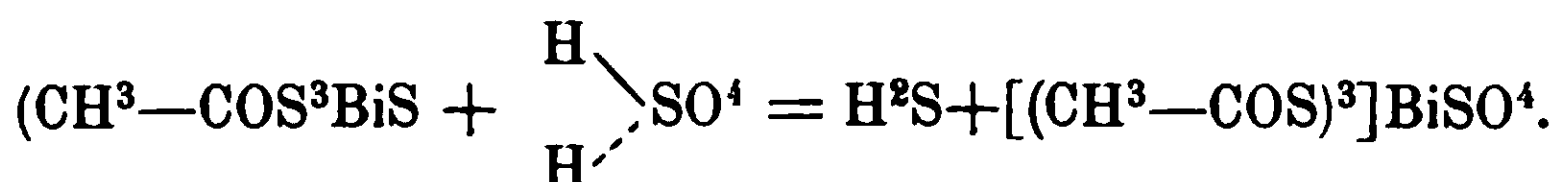
Analisi:

Sostanza gr. 0,4213 dettero gr. 0,2029 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,1211 dettero gr. 0,2181 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per $(CH^3-COS)^3BiSO^4$
S %	24,73	24,24
Bi %	38,66	39,39

È il composto $(CH^3-COS)^3BiSO^4$.

La reazione avviene secondo l'equazione;

$$(CH^3-COS^3BiS + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>SO^4 = H^2S + [(CH^3-COS)^3]BiSO^4.$$

Difatti facendo passare la corrente di anidride carbonica in seno alla quale avviene la reazione attraverso a soluzione di acetato di argento acido per acido acetico quella trascinando l'idrogeno solforato che si forma nella reazione fa sì che tutto l'idrogeno solforato venga fissato e trasformato in solfuro di argento dal cui peso ho potuto rilevare la quantità di gas sviluppato nella reazione.

Gr. 0,2001 dettero gr. 0,1065 di Ag^2S.

trovato	calcoiato secondo l'equazione indicata
gr. 0,1065 di Ag^2S	gr. 0,1069

Azione dell' acido solforico sul composto $(CH^3-COS)BiS$ *ottenuto per l'azione d' acqua in eccesso nel tioacetato di bismuto.*

Questo composto conservato come il precedente per impedire l'alterazione, colle stesse precauzioni viene trattato con acido sol-

forico concentrato e si osserva che il prodotto da rosso scuro doventa rosso più chiaro e si sviluppa anche in questo caso idrogeno solforato.

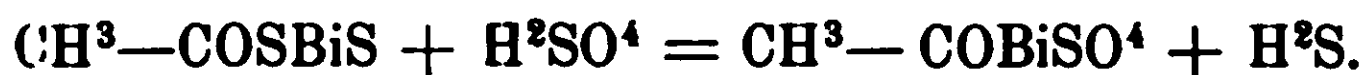
Si raccoglie il nuovo prodotto ottenuto e dopo i trattamenti necessari, per garantirne la purezza, accennati intecedentemente, si sottopone all'analisi.

Sostanza gr. 0,2131 dettero gr. 0,1430 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,2131 dettero gr. 0,2600 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per CH^3—$COSBiSO^4$
Bi $^0/^0$	54,48	54,76
S $^0/_0$	16,56	16,66

È il composto CH^3—$COSBiSO^4$ identico a quello ottenuto per l'azione dell'acido solforico concentrato e freddo sul tioacetato di bismuto già sopra descritto.

La reazione si può rappresentare con la equazione seguente :

$$CH^3—COSBiS + H^2SO^4 = CH^3—COBiSO^4 + H^2S.$$

Anche in questo caso ho determinato l' idrogeno solforato sviluppato col metedo descritto per il composto $(CH^3—COS)^3BiSO^4$ e ho trovato per
Gr. 0,1120 di CH^3—COSBiS gr. 0,731 di Ag^2S e per l' equazione citata il calcolato richiederebbe gr. 0,0734 di Ag^2S.

Potendosi il composto CH^3—COSBiS considerare come il tioacetato di solfo-bismutile analogo all'acetato di bismutile CH^3—COOBiO preparato da Hoffmann dal bismutato di potassio ho voluto provare se anche facendo agire l'acido tioacetico sul bismutato potassico riusciva ad ottenere un prodotto identico ma i resultati ottenuti sono stati completameate negativi.

Azione dell'acido tioacetato sull'joduro di bismuto e potassio.

Facendo cadere goccia a goccia l'acido tioacetico sull'joduro di bismuto e potassio continuamente raffreddato si forma un precipitato giallo che si raccoglie e si lava con alcool freddissimo. Si asciuga in corrente di anidride carbonica secca e si analizza.

Sostanza gr. 0,2101 dettero gr. 0,1458 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,1220 dettero gr. 0,0771 di $BaSO^4$.

	trovato	calcolato per BiSJ
Bi $^0/_0$	56,30	56,85
S $^0/_0$	8,60	8,74

È il solfojoduro di bismuto di BiSJ.
La reazione si puo rappresentare con l'equazione :

$$BiJ^3 + CH^3\text{--}COSH + H^2O = BiSJ + CH^3\text{—}COOH + 2HJ.$$

Il BiSJ si decompone con la massima facilità e scaldato bruscamente sublima dell'joduro di bismuto lasciando un residuo nero di solfuro di bismuto

$$3BiSJ = Bi^2S^3 + BiJ^3.$$

È questa la prima volta che il solfojoduro di bismuto venga preparato per via umida, difatti, mentre si erano preparati i solfocloruri ([1]) e solfobromuri corrispondenti facendo passare una corrente di idrogeno solforato a bassa temperatura attraverso il tricloruro e il tribromuro di bismuto, non si era riuscito per questa via a preparare il solfojoduro di bismuto. Nè tale composto si forma facendo agire l'jodio sul solfuro di bismuto metodo che permette invece la preparazione del clorosolfuro e del bromosolfuro, nè sono riuscito a preparare il solfojoduro di bismuto, scaldando insieme joduro di ammonio, joduro di bismuto e solfo; mentre sappiamo ([2]) che scaldando un miscuglio di cloruro di ammonio, cloruro di bismuto e solfo si forma sempre del clorosolfuro di bismuto e lo stesso avviene per il solfobromuro se al cloruro di ammonio si sostituisce il bromuro. L'unico metodo di preparazione del solfojoduro di bismuto riportato nella letteratura è quello di riscaldare un miscuglio di solfuro di bismuto; ma Pattison Müir e Eagles ([3]) stessi riconoscono che tale prodotto, preparato in tal

([1]) Journ. chem. Soc. 1895, I, 90-93.
([2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, **91-92**, 1857, pag.
([3]) " Notiz übar die Wechsercirkung zweischen Wismuth - Haloidsalzen und Schwepelwasserstoffh „. Journ. chem. Soc. 1895, I, 90 - 93.

modo, è sempre inquinato da solfuro e forse, attesa la grande tendenza del solfojoduro a scomporsi, non è difficile che in queste condizioni più che il composto BiSJ si effettui un'addizione molecolare di Bi^2S^3 e BiS^3, così:

$$Bi^2S^3 + BiJ^3 = 3BiSJ$$

e in appoggio di questa mia veduta starebbe il fatto che il solfojoduro di bismuto preparato da me appena scaldato si decompone, poichè da giallo doventa rosso bruno e poi nero, decomposizione che si può esprimere con la formazione di solfuro di bismuto e joduro di bismuto

$$3BiSJ = Bi^2S^3 + BiJ^3.$$

Azione dell'jodio sul tioacetato di bismuto.

Se facciamo agire sul tioacetato di bismuto l'jodio sciolto nel solfuro di carbonio purissimo, e mentre che, per mezzo d'imbuto a robinetto facciamo gocciolare la soluzione jodica, raffreddiamo fortemente, si osserva che i cristalli di tioacetato di bismuto perdono piano piano la loro forma e si ottiene invece una polvere amorfa rossa. Si filtra lavando ripetutamente con solfuro di carbonio fino a che il liquido filtrato non è più colorato in violetto. Con questo trattamento oltre eliminare l'jodio si porta via anche il bisolfuro di acetile che in questa reazione si forma. Il precipitato dopo tale lavaggio, sempre tenuto a bassa temperatura, si asciuga mediante corrente di anidride carbonica secca e si analizza.
Sostanza gr. 0,1204 dettero gr. 0,0570 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,1001 dettero gr. 0,0429 di $BaSO^4$.
Sostanza gr. 0,1100 dettero gr. 0,1011 di $Na^2S^2O^3$.

	trovato	calcolato per CH^3—COS—BiJ^2
Bi %	38,37	38,61
S %	5,88	5,97
J %	47,00	47,38

È il composto CH^3—$COSBiJ^2$.

Questo composto si decompone anche alla temperatura ordinaria e perciò per adesso ho trascurato di fare su esso ulteriori indagini.

Azione simultanea dell'jodio e dell'acido tioacetato sull'joduro di bismuto e potassio.

Quando si fa cadere sul joduro di bismuto e potassio sospeso nel solfuro di carbonio, che tenga in soluzione l'jodio, l'acido tioacetico si forma ancora in questo caso un precipitato giallo che all'apparenza sembra analogo a quello ottenuto per l'azione dell'jodio sul tioacetato di bismuto.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1020 dettero gr. 0,051 di Bi^2S^3.
Sostanza gr. 0,1020 dettero gr. 0,0979 di $BaSO^4$.
Sostanza gr. 0,1101 richiesero gr. 0,056 di iposolfito $^1/_{10}$ normale.

	trovato	calcolato per $(CH^3—COS)^2BiJ$
Bi %	42,15	43,18
S %	13,23	13,22
J %	26,34	26,23

È il composto $(CH^3—COS)^2BiJ$.

Mi riservo in altra memoria di esporre dettagliatamente le proprietà di questi nuovi composti del bismuto.

Conclusioni.

Dalle reazioni antecedenti risulta che, ogni qualvolta si fa agire l'acido tioacetico sui sali di bismuto, i prodotti che derivano non solo sono diversi a seconda delle varie combinazioni del bismuto su cui l'acido tioacetico agisce; ma a seconda ancora delle condizioni di temperatura e di massa sotto le quali si opera; però tutti i composti del bismuto in soluzione acida per acido minerale, a caldo, per aggiunta di acido tioacetico precipitano totalmente allo stato di solfuri.

Parlando del composto $(CH^3—COS)^3BiS$ ottenuto per azione di poca acqua sul tioacetato di bismuto abbiamo accennato al suo interesse da un punto di vista generale, difatti tale composto rap-

presenterebbe per la prima volta la pentavalenza del bismuto nelle combinazioni della serie grassa. Si conoscono perfettamente i composti $(C^6H^5)^3BiCl^3$ (1) cioè la trifenildiclorobismuto, il dicloro e il dibromotritoluilbismuto $[(C^7H^7)^3BiCl^2$ e $(C^7H^7)^3BiBr^2]$ (2), e il dicloro e dibromotrixylobismuto $[(C^8H^9)^3BiCl^2$ e $(C^8H^9)^3BiBr^2]$ (3) nei quali la pentavalenza del bismuto è a esuberanza provata; però coi radicali della serie grassa fino adesso non sono stati preparati i composti $(C^2H^5)^3BiJ^2$ o $(C^2H^5)^3BiCl^2$ in una parola $(X)^3BiCl^2$ e si sa che ogni qualvolta (4) si tenta di aggiungere cloro o bromo o jodio ai composti $(CH^3)^3Bi$ o $(C^2H^5)^3Bi$ (5), invece di formarsi prodotti simili a quelli riportati della serie aromatica, il cloro o il bromo nelle condizioni volute ci si attacca; ma spostando o uno dei radicali alcoolici formando cioè i derivati $(C^2H^5)^2BiCl, C^2H^5BiCl^2$: mai fino adesso per quello che io sappia non si sono formati i $(C^2H^5)^3BiCl^2$.

Ora il composto $(CH^3—COS)^3BiS$ sarebbe il primo esempio della pentavalenza del bismuto nella serie grassa, avvalorato ancora dall'altro composto ottenuto da me per l' azione dell' acido solforico sul precedente era il $(CH^3—COS)^3{\equiv}Bi{=}SO^4$. Del resto su questi due derivati come sul $CH^3COS—Bi{=}S$ e sul $(CH^3—COS)^2BiJ$ e $(CH^3—COS)BiJ^2$ intendo riserbarmi lo studio e questa mia nota serve come notizia preliminare.

Il solo composto che potrebbe in un certo modo giustificare la pentavalenza del bismuto nella serie grassa ; sarebbe quello ottenuto da Dunhaupt facendo agire l'idrogeno solforato sul trietilbismuto, cui crede di potere assegnare la formula $(C^2H^5)^3BiS \cdot Bi^2S^3$: ma come si vede è una associazione assai complessa e il $(C^2H^5)^3BiS$ non è stato isolato.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica.

---

(1) A. Michaelis und Polis, " Uber Wismuthtrifenil und einige Derivato desserben ". Beri. Ber. XX, pag. 54.

(2) A. Michaelis, " Uber Verbindungen der Elemento der Stekstoffgruppe mit don Radicalen der aromatischen Reiche ". Annalen Chemie Pharm. 25, 323 - 335.

(3) Michaelis und Maquardt, " Uber aromatische Wismuthverbindungen ". Ann. chem. Pharm. 25.

(4) A. Marquadt. " Uber Wismuthalkyle ". Berlines Ber. XX, pag. 1516.

(5) A. Marquardt " " " " XXI, pag. 2085.

Studi intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici sulla diidrotrimetilchinolina;

memoria di G. CIAMICIAN e A. PICCININI [1].

(*Giunta il 20 gennajo 1897*).

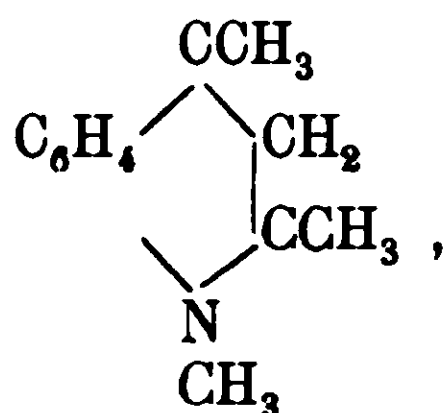
INTRODUZIONE.

Le basi che si formano uagli indoli alchilati nel nucleo pirrolico per azione dei joduri alcoolici hanno caratteri chimici così speciali, ed il loro studio presenta difficoltà di indole così insolita, che malgrado le ricerche fondamentali di un chimico così illustre come Emilio Fischer [2] e malgrado i modesti nostri sforzi, che si prolungano già per parecchi anni, la costituzione di questi strani alcaloidi non è ancora bene accertata. Anzi le esperienze che noi descriveremo in questa Memoria modificano, come si vedrà, in modo abbastanza radicale le vedute che fin ora sembravano riposare su fatti sufficientemente sicuri.

La base che è stata finora di preferenza studiata in questo laboratorio è quella che si forma dall'indolo o dagli indoli metilati nel nucleo pirrolico, per azione del joduro di metile. A questo alcaloide, che venne già dal Fischer considerato come una

diidrotrimetilchinolina,

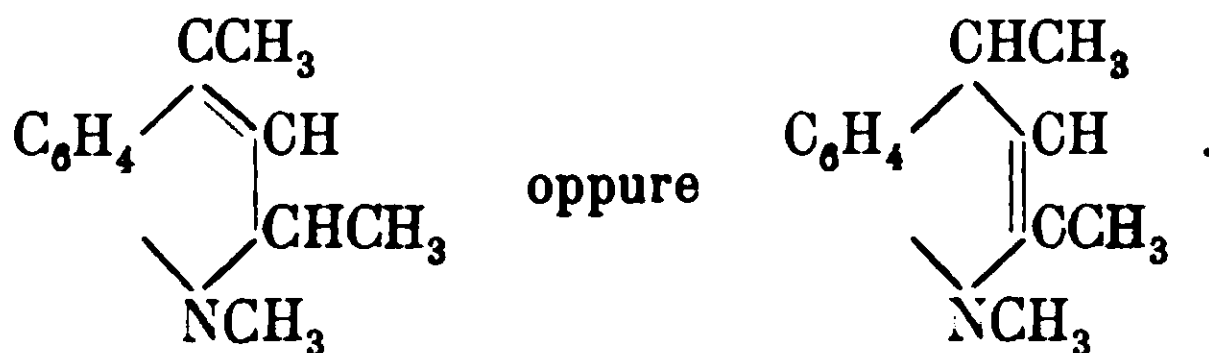
il Ferratini [3] attribuì lo schema di formola seguente :

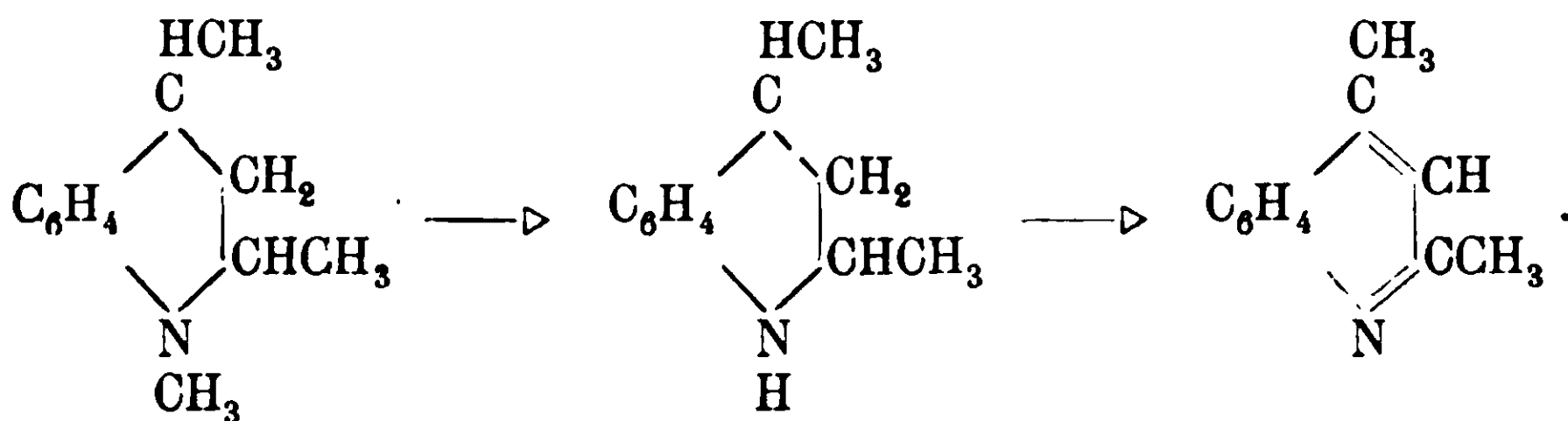
$$\begin{array}{ccc} & CCH_3 & \\ C_6H_4 \diagup & & \diagdown CH_2 \\ & & \,|\, \\ \diagdown & & \diagup CCH_3 \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} ,$$

([1]) Presentata alla R. Accademia di Bologna il 15 novembre 1896.

([2]) Vedi Liebig's Annaleo, vol. 242, pag. 353 e 364,

([3]) Gazz. chim., voi. XXIII, II, pag. 105-

che poteva essere inteso in due modi diversi:

$$\begin{array}{ccc} & CCH_3 & \\ C_6H_4 & \diagup\!\!\!\diagdown & CH \\ & & | \\ & & CHCH_3 \\ & \diagdown\!\!\diagup & \\ & NCH_3 & \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{ccc} & CHCH_3 & \\ C_6H_4 & \diagup\diagdown & CH \\ & & \| \\ & & CCH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & NCH_3 & \end{array} \; .$$

Questa costituzione corrispondeva sufficientemente a tutti i fatti finora noti e sembrava trovare una prova abbastanza sicura nel comportamento della base idrogenata, che si ottiene facilmente dalla diidrotrimetilchinolina per riduzione. Il Ferratini ([1]), con una lunga serie di ricerche, dimostrò, che l'alcaloide risultante, chiamato tetraidrotrimetilchinolina, aveva le proprietà delle tetraidrochinoline terziarie, studiate segnatamente dal Bamberger, e poteva essere trasformato nella ben nota $\alpha\gamma$–dimetilchinolina

$$\begin{array}{ccc} & HCH_3 & \\ & C & \\ C_6H_4 & \diagup\diagdown & CH_2 \\ & & CHCH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & HCH_3 & \\ & C & \\ C_6H_4 & \diagup\diagdown & CH_2 \\ & & CHCH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & N & \\ & H & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & C & \\ C_6H_4 & \diagup\!\!\!\diagdown & CH \\ & & CCH_3 \\ & \diagdown\!\!\diagup & \\ & N & \end{array} \; .$$

Quest'ultimo passaggio venne effettuato per distillazione del cloridrato della base secondaria sulla polvere di zinco ([2]), seguendo un processo, che in casi analoghi, aveva dato al Hofmann ([3]) ed al Ladenburg ([4]) resultati ritenuti da tutti di fondamentale importanza.

Le difficoltà che presentava la questione della struttura di questi corpi, non erano però con queste reazioni del tutto superate. Oltre all'incertezza sulla eventuale posizione del doppio legame nella formola della diidrochinolina, ne esisteva un'altra d'indole più complessa. La tetraidrodimetilchinolina proveniente dagli indoli non è identica a quella sintetica. Questo fatto trovato già dal Fischer e

([1]) Gazz. chim., vol. XXII, II, pag. 417.

([2]) Vedi Ferratini, Gazz. chim., vol. XXIII, II, pag. 109.

([3]) Berichte, vol. **17**, pag. 825.

([4]) Berichte, vol. **20**, pag. 1647.

confermato dal Ferratini, venne spiegato da quest'ultimo invocando una isomeria geometrica, resa del resto assai verosimile dalla presenza di due atomi di carbonio asimmetrici nella formola delle due tetraidrodimetilchinoline, che sembravano avere identica costituzione pur essendo diverse nelle loro proprietà.

A questo punto era giunto lo studio del problema, quando noi lo abbiamo ripreso. Nostra cura doveva essere naturalmente quella di colmare le lacune che rendevano ancora incerta la costituzione di queste basi, rivolgendo i nostri sforzi massime ai due suaccennati argomenti.

Noi non staremo qui ad esporre in ordine di tempo le singole esperienze che, a poco a poco hanno fatto maturare in noi la convizione che le formolo fin ora ammesse dovevano essere abbandonate; una ricerca che dette risultati tanto diversi da quelli che, in base ai precedenti studii, era da aspettarsi, non poteva essere svolta secondo un prestabilito programma. Nelle seguenti pagine noi cercheremo invece di riunire i singoli fatti in modo che risultino bene evidenti le conclusioni alle quali siamo arrivati.

Se le due dimetiltetraidrochinoline, quella sintetica e quella proveniente dagli indoli, fossero state realmente di identica costituzione, avrebbero dovuto avere in certe reazioni un identico comportamento. Prima di tutto diremo che non ci fu mai possibile trasformare reciprocamente una base nell'altra, ciò che ordinariamente può farsi senza difficoltà quando si tratti di veri isomeri geometrici. Il comportamento delle due basi nell'ossidazione è poi affatto diverso.

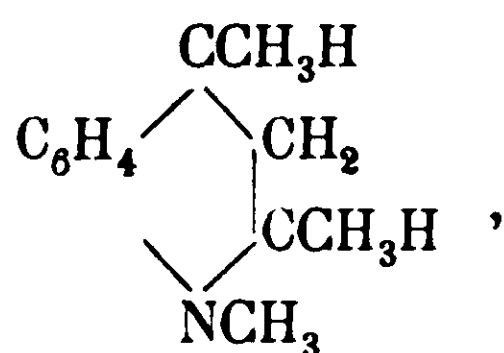
Per vedere se con una reazione meno energica, di quella della distillazione dei relativi cloridrati sulla polvere di zinco, si otteneva da entrambe le due basi la $\alpha\gamma$-dimetilchinolina, noi abbiamo applicato alla prima il metodo di Tafel, che consiste nella disidrogenazione coll'acetato mercurico. Il risultato di questa esperienza fu per noi sorprendente: mentre la vera $\alpha\gamma$-dimetiltetraidrochinolina viene in questo modo, con rendimento quasi teorico, trasformata nella $\alpha\gamma$-dimetilchinolina, la base di provenienza indolica non dà neppure traccia di questo composto, ma resta in parte inalterata ed è in parte convertita in un prodotto resinoso. Questo fatto dimostra come in alcuni casi la reazione di Hofmann possa trarre in errore e quanto grande debba essere la prudenza nel presente

campo di studj. Le sorprese furono anco maggiori nella ossidazione delle basi col permanganato potassico.

Tanto la diidrotrimetilchinolina, che la corrispondente tetraidrotrimetilchinolina danno per ossidazione col camaleonte in soluzione alcalina lo stesso prodotto. Un composto solido, fusibile a 55-56° della forma empirica

$$C_{11}H_{13}NO\ ,$$

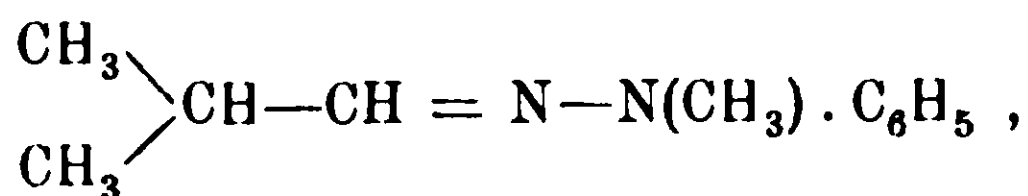
che può essere ottenuto dalla prima anche per trattamento con l'acido cromico. La trimetiltetraidrochinolina sintetica

$$C_6H_4\begin{cases} CCH_3H \\ \quad CH_2 \\ \quad CCH_3H \\ NCH_3 \end{cases}\ ,$$

che noi abbiamo espressamente preparata dalla $\alpha\gamma$-dimetiltetraidrochinolina, viene trasformata invece in altri prodotti, che noi per ora non abbiamo ulteriormente studiato.

Il suddetto composto fusibile a 55-56° è stato contemporaneamente a noi preparato da C. Brunner [1], che l'ebbe per ossidazione di una sostanza della formola

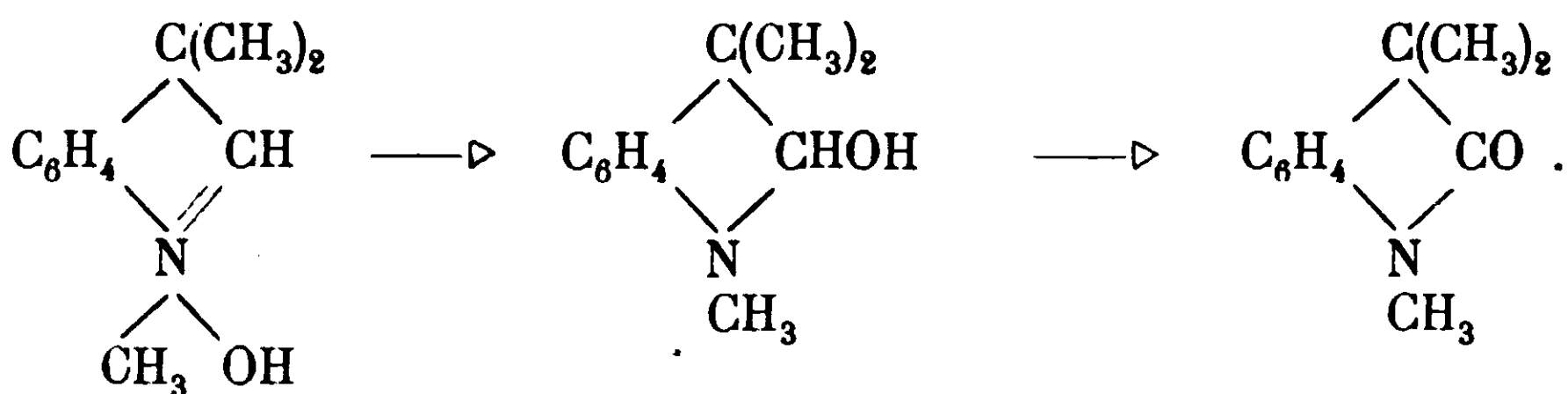
$$C_{11}H_{15}NO\ ,$$

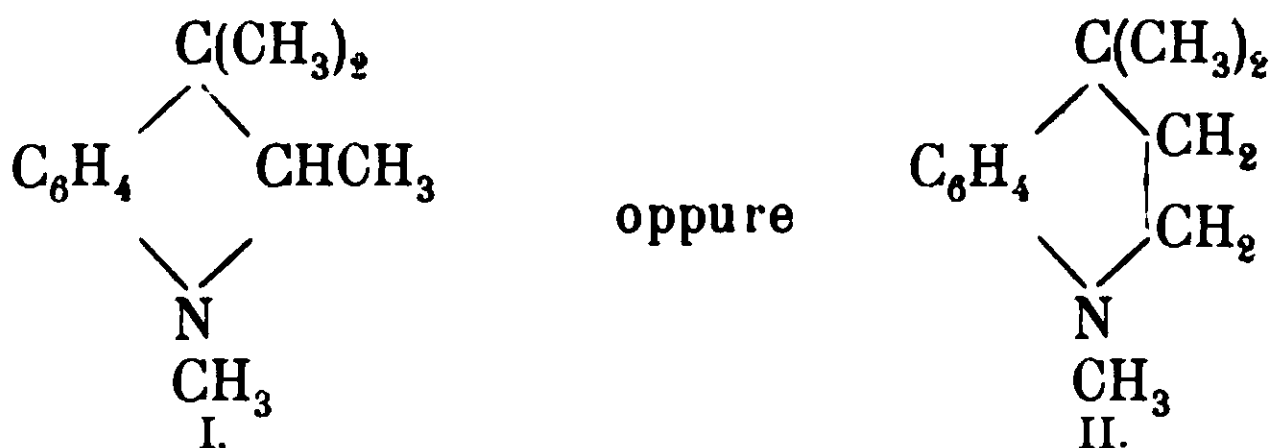
la quale, a sua volta, si ottiene dal metilfenilidrazone dell'aldeide isobutirrica,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH = N-N(CH_3)\,.\,C_6H_5\ ,$$

per condensazione con cloruro di zinco in soluzione alcoolica. A queste sostanze, che si generano mediante una reazione, che conduce notoriamente a composti indolici, il citato autore attribuisce

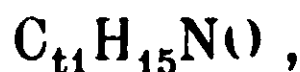
(1) Monatsheft für Chemie, vol. **17**, pag. 253.
Vedi anche le memorie precedenti; ibid. vol. **16**, pag. 183 e 849.

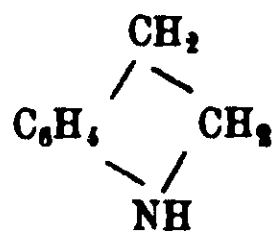
le seguenti formole, che a noi sembrano abbastanza giustificate :

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ \diagup\ \diagdown\\ \diagdown\ /\!\!/\\ N\\ \diagup\ \diagdown\\ CH_3\ \ OH\end{smallmatrix}CH \longrightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ \diagup\ \diagdown\\ \diagdown\ \diagup\\ N\\ CH_3\end{smallmatrix}CHOH \longrightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ \diagup\ \diagdown\\ \diagdown\ \diagup\\ N\\ CH_3\end{smallmatrix}CO\ .$$

Davanti a questi nuovi fatti, la formola per la base idrogenata proveniente dagli indoli proposta dal Ferratini diventa insostenibile ed è evidente che i due alcaloidi ritenuti geometricamente isomeri, hanno invece costituzione diversa. Le supposizioni che, dopo ciò, si può essere indotti a fare per esprimere la struttura della base indolica idrogenata sono le seguenti :

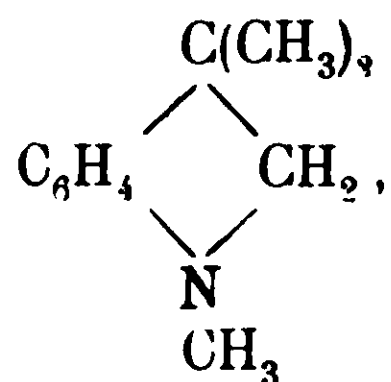
$$\underset{\text{I.}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ \diagup\ \diagdown\\ \diagdown\ \diagup\\ N\\ CH_3\end{smallmatrix}CHCH_3} \qquad \text{oppure} \qquad \underset{\text{II.}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ \diagup\ \diagdown\\ \diagdown\ \diagup\\ N\\ CH_3\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}}$$

Nel primo caso si tratterebbe di una tetrametilindolina [1], nel secondo invece di una trimetiltetraidrochinolina, ma di *struttura* diversa da quella che si ottiene dall'$\alpha\gamma$-dimetilchinolina per riduzione e successiva metilazione dell'immino.

Qui vogliamo aggiungere che dal prodotto ossidrilato della formola

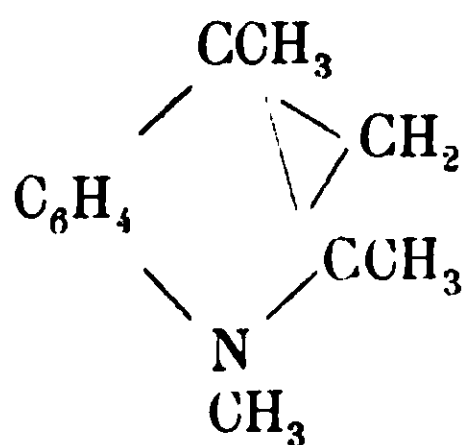
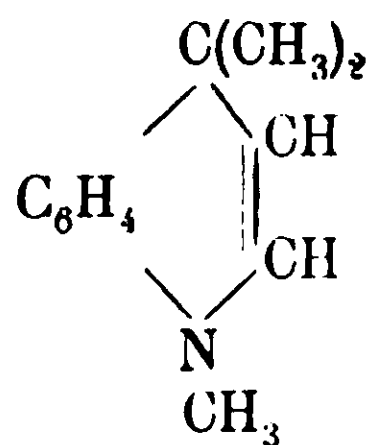
$$C_{11}H_{15}NO\ ,$$

[1] Chiamando conformemente ad una proposta dello stesso Brunner, *indolina*, il diidroindolo

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_2\\ \diagup\ \diagdown\\ \diagdown\ \diagup\\ NH\end{smallmatrix}CH_2$$

a cui queste basi sarebbero da riferirsi (Monatsheft für Chemie, 17, 274).

noi abbiamo ottenuto per riduzione con acido jodidrico e fosforo rosso la corrispondente base terziária:

$$\begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ & / \quad \backslash & \\ C_6H_4 & & CH_2, \\ & \backslash \quad / & \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

una trimetilindolina, che per le sue proprietà somiglia molto alla suaccennata base proveniente dagli indoli. Queste analogie non hanno però una grande importanza per decidere quale delle due formolo soprascritte meriti la preferenza. La *n*ββ-trimetilindolina è l'omologo inferiore della base in questione tanto nell'uno che nell'altro caso. Con la prima formola si tratterebbe d'una omologia ordinaria, colla seconda invece di una omologia nucleare e si sa come queste due specie di omologia determinino caratteri chimici quasi identici.

La questione, come si vede, non può essere risolta per ora, ma essa non è la sola nè la più importante. Se dalla base in parola si passa a quella da cui essa deriva, alla diidrotrimetilchinolina, le difficoltà aumentano. La seconda formola condurrebbe ad una diidrodimetilchinolina di ordinaria struttura, la prima indurrebbe invece ad ammettere per l'alcaloide fondamentale una costituzione speciale, che certo richiede ancora molte prove sperimentali:

$$\begin{array}{ccc} & CCH_3 & \\ & / \quad \backslash \!\!\!\!\!\!> CH_2 & \\ C_6H_4 & \quad \backslash / & \\ & \backslash \quad / CCH_3 & \\ & N & \\ & CH_3 & \\ & \text{I.} & \end{array} \qquad \text{oppure} \qquad \begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ & / \quad \backslash CH & \\ C_6H_4 & \quad \Vert & \\ & \backslash \quad / CH & \\ & N & \\ & CH_3 & \\ & \text{II.} & \end{array}$$

Queste considerazioni sono ancora di natura troppo incerta per essere qui ulteriormente svolte, tanto più che la formola col legame diagonale è stata da noi già discussa altrove, in una Nota preliminare sul presente argomento (¹). Il problema sulla costitu-

(¹) Rendiconti dell'Accad. dei Lincei, vol. 5°, 2° semestre, pag. 50 e Gazz. chim. ital. vol. XXVII, I, pag. 69.

zione delle basi, che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici, è, come s'è già detto, assai complicato e difficile, massime poi se si tiene conto degli altri fatti di cui non possiamo far menzione nel presente lavoro, e richiederà ancora un lungo studio prima di essere risoluto in modo completo e sicuro.

Parte sperimentale.

I. *Ossidazione della αγ-dimetililtetraidrochinolina e della base idrogenata indolica secondaria coll'acetato mercurico.*

La *αγ-dimetiltetraidrochinolina*, preparata per idrogenazione della αγ-dimetilchinolina di Beyer, venne sottoposta al trattamento con acetato mercurico seguendo le norme indicate da Tafel ([1]). 3 gr. dell'alcaloide vennero a tale scopo scaldati in tubo con 12.5 gr. di acetato mercurico, sciolti in egual peso d'acqua, a 150° per 6 ore. Il prodotto colorato in bruno venne scomposto con potassa e distillato in corrente di vapore acqueo. La base distillata, trattata in soluzione cloridrica con nitrito sodico, dette soltanto traccie di nitrosammina che venne esportata con etere, prova questa che la trasformazione voluta era avvenuta quasi completamente. L'alcaloide terziario rimesso nuovamente in libertà e distillato, dette un bel cloridrato cristallino, da cui si ottenne coll'acido picrico. operando in soluzione acquosa, un picrato quasi insolubile nell'acqua e poco nell'alcool bollente. Dalla soluzione alcoolica si separano cristalli aciculari, che fondono esattamente a 194°,5, che è il punto di fusione del picrato di *αγ-dimetilchinolina* ([2]). Da 3 gr. di base secondaria si ebbero così 1,75 gr. del prodotto cercato.

La *base indolica secondaria,* che si credeva avere la stessa costituzione della precedente, il di cui cloridrato dà, per distillazione sulla polvere di zinco, assieme al αβ-dimetilindolo, la αγ-dimetilchinolina, venne trattata coll'acetato mercurico nello stesso modo. 3 gr. di base, dal punto di ebollizione 234-235° ([3]) (a 758 mm.), furono scaldati in tubo per 6 ore a 150° con 12,5 gr. di acetato

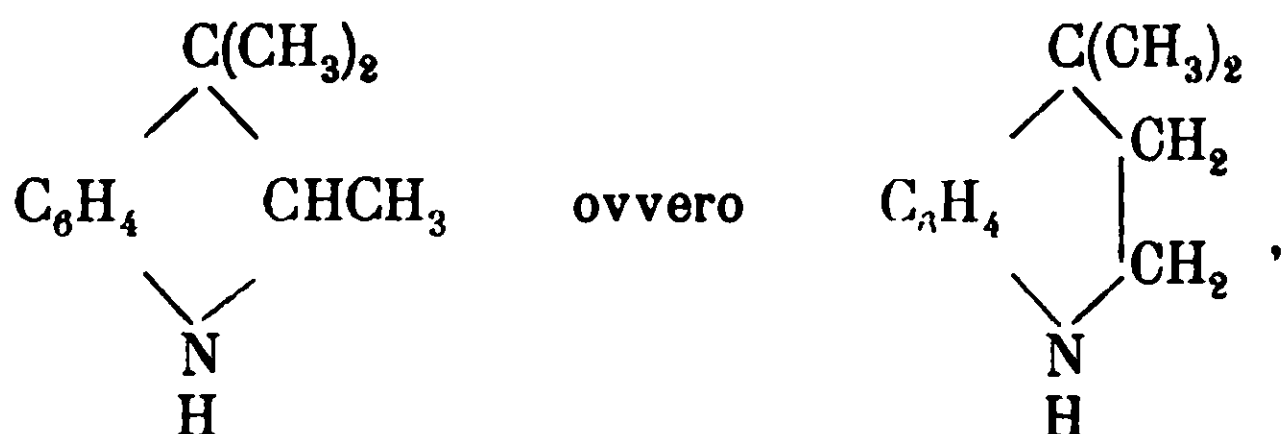
([1]) Berichte, **25**, pag. 1620 e **27**, pag. 825.

([2]) Journal für practische Chemie, **33**, pag. 393 e Gazz. chim. XXIII, II, pag. 118.

([3]) Gazz. chim. XXIII, II, pag. 108.

mercurico e 12,5 gr. d'acqua. Il prodotto era formato da un liquido e da una certa quantità di resina, in cui erano impigliate alcune goccie di mercurio. Trattando il tutto con potassa e distillando in corrente di vapore si ottenne una base, dell'odore del prodotto primitivo, che sciolta in acido cloridrico e trattata con nitrito sodico dette la corrispondente nitrosammina, che potè essere estratta con etere. Il liquido acido, liberato da questa, non dette colla potassa *neppure tracce* di una *base chinolinica.*

Il metodo della polvere di zinco non dà, come si vede, sempre risultati attendibili. Se la base indolica secondaria ha la costituzione da noi ora supposta e corrispondente ad una delle due seguenti formole:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N \\ H \end{matrix} \rangle CHCH_3 \quad \text{ovvero} \quad C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(CH_3)_2 - CH_2 \\ | \\ N - CH_2 \\ H \end{matrix} ,$$

si comprende come l'azione dell'acetato mercurico, che agisce quale blando ossidante, non possa condurre a nessun risultato per la presenza del gruppo:

$$>C(CH_3)_2 .$$

Forzando la reazione col metodo della polvere di zinco, avviene la trasposizione di un metile ed ammettendo la prima formola, anche la neoformazione del nucleo chinolinico.

II. *Ossidazione della diidrotrimetilchinolina coll'acido cromico e col permanganato potassico.*

La detta base viene ossidata abbastanza facilmente tanto dalla miscela cromica che dal camaleonte in soluzione alcalina.

Colla prima il processo venne condotto nel seguente modo:

La soluzione di una parte di base, in 10 p. di acido solforico al 14 per cento venne posta in un apparecchio a distillare, ed al liquido bollente aggiunte, goccia a goccia, 24 parti della miscela

cromica di Beckmann [1]. Man mano che arriva il miscuglio ossidante, distilla assieme all'acqua il prodotto della ossidazione, che è insolubile negli acidi diluiti e volatile col vapore acqueo. Esso passa allo stato oleoso ma cristallizza poi facilmente [2]. Al distillato si aggiunge alquanta potassa, per rendere meno solubile nell'acqua il nuovo composto, e si estrae con etere. Si ottiene così un residuo oleoso, che dopo qualche tempo si solidifica. Il rendimento ascende a circa il 75 per cento di quello previsto dalla teoria. Nel pallone rimane sospesa nella soluzione di allume cromico, una materia resinosa. Aggiungendo la miscela cromica ad un tratto alla soluzione solforica fredda della base, si forma un composto giallo cristallino che poi col riscaldamento si scompone profondamente.

Il prodotto ottenuto nel modo ora descritto si purifica facilmente facendolo cristallizzare dall'etere petrolico; si separa in grossi cristalli senza colore, che fondono a 55-56°.

Le analisi condussero alla formola :

$$C_{11}H_{13}NO\ .$$

I. 0,1794 gr. di sostanza dettero 0,4944 gr. di CO_2 e 0,1244 gr. di H_2O.

II. 0,1662 gr. di sostanza dettero 0,4612 gr. di CO_3 e 0,1168 gr. di H_2O.

III. 0,3590 gr. di sostanza svolsero 24,45 cc. di azoto riferiti a 0° e 760 mm.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{11}H_{13}NO$
	I.	II.	III.	
C	75,15	75,61	—	75,43
H	7,70	7,81	—	7,48
N	—	—	8,63	8,00

Questo composto è solubile negli ordinari solventi organici, poco

[1] Liebig's Annalen, voi. 250, pag. 325.

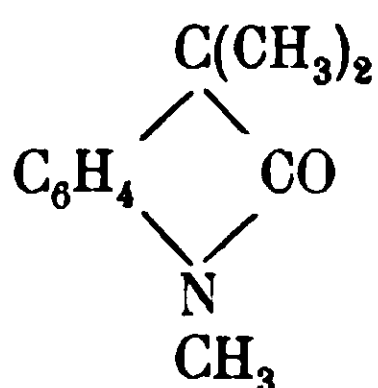
[2] La prima preparazione veramente rimase liquida per assai lungo tempo e si solidificò improvvisamente durante una fredda notte dello scorso inverno; le preparazioni seguenti dettero invece, come spesso avviene in questi casi, subito il prodotto allo stato solido.

nell'acqua. Ha reazione neutra, ma si scioglie negli acidi concentrati e viene da queste soluzioni precipitato dall'acqua.

Dalla soluzione in acido cloridrico concentrato si ottiene col cloruro platinico un cloroplatinato facilmente alterabile col riscaldamento, col cloruro d'oro un cloroaurato cristallino più stabile.

Il prodotto di ossidazione ora descritto non riduce nè il nitrato d'argento nè il liquore di Fehling. Resiste a lungo all' azione del permanganato potassico tanto in soluzione alcoolica che in ambiente alcalino.

Come s' è accennato nella introduzione, questo composto, a cui assai probabilmente spetta la costituzione,

$$
\begin{array}{ccc}
 & C(CH_3)_2 & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
C_6H_4 & & CO \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & N & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

e che sarebbe da chiamarsi però *ββ-dimetil-n-metilindolinone*, è stato preparato contemporaneamente a noi da C. Brunner ([1]) nel laboratorio del Prof. Guido Goldschmiedt a Praga. Questo autore trovò un punto di fusione un po' più basso 50°, ma i seguenti derivati, che noi abbiamo preparato seguendo le sue indicazioni, corrispondono così bene alla descrizione eh' egli ne ha dato, da escludere ogni dubbio sulla identità dei due prodotti.

Il *composto bromurato*, $C_{11}H_{11}Br_2NO$, preparato col bromo in soluzione acetica, cristallizzò in aghi senza colore di splendore sericeo, che fondevano a 126°, in corrispondenza con C. Brunner che trovò pure il punto di fusione a 126°.

Il *derivato nitrico*, $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, ottenuto sciogliendo il nostro prodotto in acido nitrico al 45 per cento, scaldando lievemente a b. m., e precipitando poi con acqua, cristallizza dall'acido acetico in aghi, che fondono a 203-204°, mentre Brunner trovò il punto di fusione 201-202°.

La diidrotrimetilchinolina viene ossidata facilmente anche dal permanganato potassico. L'esperienza venne condotta nel seguente modo.

([1]) Monatsheft für Chemie, 17, pag. 253.

2 gr. di base sospesi in 50 cc. d'acqua, addizionata di 10 cc. di potassa caustica al 25 per cento, vennero trattati a poco a poco, agitando il liquido raffreddato a 0°, con tanta soluzione di permanganato potassico al 2 per cento fino a che questo non veniva più prontamente ridotto. Estraendo con etere si ebbe un residuo oleoso, che non era che in piccola parte solubile nell'acido cloridrico diluito. Coll'aggiunta di un cristallino del prodotto di ossidazione preparato coll'acido cromico, la parte indisciolta tosto si solidificò e dette per distillazione con vapore acqueo, le squamette fusibili a 55-56° del composto già descritto. Nell'acido cloridrico si rinvenne la parte della base rimasta inalterata, che, con un secondo trattamento col permanganato potassico, fu convertita anche essa nel prodotto di ossidazione. Quest'ultimo venne in fine fatto cristallizzare dall'etere petrolico; dai 2 gr. di base se ne ottennero così facendo 1,1 gr. Anche col permanganato l'ossidazione dà, come si vede, un rendimento soddisfacente.

III. *Ossidazione della base idrogenata proveniente dagli indoli (trimetiltetraidrochinolina ?) e della n-α-γ-trimetiltetraidrochinolina sintetica.*

Come s'è detto nella introduzione i prodotti di ossidazione col permanganato potassico di queste due basi, che furono ritenute di identica costituzione e soltanto di configurazione diversa, non sono affatto gli stessi. La prima dà il composto fusibile a 55-56° già descritto, mentre la seconda viene in gran parte distrutta e non fornisce che piccole quantità di un prodotto, che non abbiamo ulteriormente studiato.

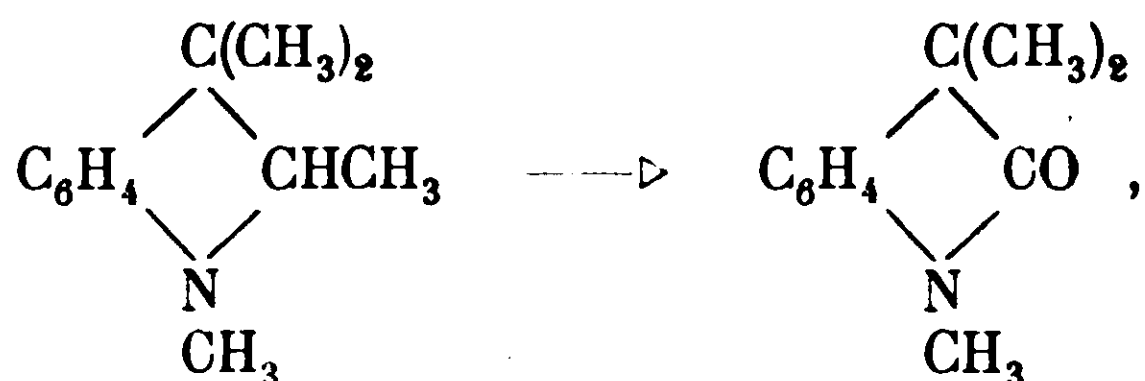
L'especienza relativa alla *base idrogenata indolica*, venne eseguita nel seguente modo:

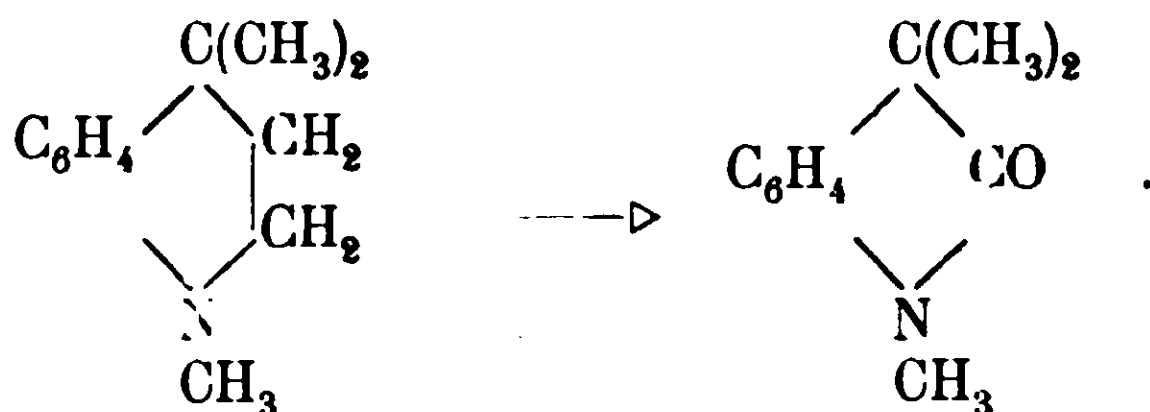
2 gr. dell'alcaloide, ottenuto dalla diidrotrimetilchinolina col metodo seguito dal Ferratini ([1]), sospesi in 50 cc. d'acqua, addizionata di 10 cc. di liscivia di potassa al 20 per cento, vennero trattati, mantenendo il tutto a 0°, con tanta soluzione di permanganato potassico al 2 per cento fino ad avere la permanenza del colore violetto per qualche minuto. In questo modo si aggiunsero

([1]) Gazz. chim., XXII, pag. 418.

nel tempo di circa un'ora 400 cc. della soluzione di camaleonte. Estraendo indi con etere si ebbe un residuo oleoso solubile solamente in parte nell'acido cloridrico diluito. Il prodotto insolubile, purificato per distillazione con vapore acqueo, dette i cristalli fusibili a 55–56^0 del composto già descritto. La parte solubile nell'acido cloridrico è costituita dalla base primitiva sfuggita all'azione dell'ossidante, che sottoposta ad un nuovo trattamento nelle condizioni ora indicate, fornisce nuove quantità dello stesso prodotto fusibile a 55–56^0. Il rendimento è assai buono ed il prodotto esce purissimo con una sola distillazione con vapore acqueo.

Volendo rendersi conto del modo come avviene il processo, in base alla supposizione enunciata nell'introduzione, uon si incontrano difficoltà, massime ammettendo la prima delle due formolo:

```
        C(CH3)2                       C(CH3)2
        /    \                        /    \
   C6H4       CHCH3    ——▷       C6H4       CO  ,
        \    /                        \    /
          N                             N
         CH3                           CH3
```

ma anche la seconda può egualmente essere invocata, massime se si tien conto che nella ossidazione l'anello piridico si aprirà per dare origine a gruppi carbossilici e rinchiudersi nuovamente:

```
        C(CH3)2                       C(CH3)2
   C6H4 /    \CH2                     /    \
               |       ——▷       C6H4       CO  .
             /CH2
        \   /                         \    /
          N                             N
         CH3                           CH3
```

Per sottoporre allo stesso trattamento la base sintetica abbiamo preparato la *n-αγ-trimetiltetraidrochinolina*, che non era ancora stata descritta, dalla αγ-dimetiltetraidrochinolina per trattamento con joduro metilico.

Riscaldando 5 gr. della base secondaria con 10 gr. di joduro di metile per 2 ore a 100^0 e distillando il prodotto in corrente di vapore acqueo, dopo averlo trattato con potassa, si ottiene un olio, che non dà che tracce di nitrosammina, colorandosi invece intensamente in rosso coll'acido nitroso. Il rendimento è assai buono;

la base così ottenuta, che bolle a 59 mm. a circa 250°, pesava 7,3 gr.

Il liquido alcalino addizionato di potassa, dette piccola quantità del joduro quaternario, già descritto da E. Fischer e Mayer [1]. Di questa trimetiltetraidrochinolina noi abbiamo preparato il *picrato* trattandola in soluzione alcoolica colla quantità necessaria di acido picrico. Il prodotto cristallizzato dall'alcool bollente, dette prismetti compatti di colore giallo ranciato, che fondevano a 126-127°.

L'analisi dette numeri conformi a quelli preveduti.

0,2754 gr. di sostanza dettero 0,5416 gr. di CO_2 e 0,1262 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	53,62	53,46
H	5,12	4,95

La base metilata così ottenuta (2 gr.) venne ossidata col camaleonte in condizioni identiche a quella già esposta. Estraendo il liquido alcalino con etere si ebbe una piccola quantità di una materia oleosa, che non si potè fare cristallizzare in alcun modo, diversa da quella ottenuta dalla base indolica.

I . *Riduzione del composto* $C_{11}H_{13}NO$.

Il prodotto di ossidazione delle basi indoliche si riduce facilmente con alcool e sodio, addizionando due atomi di idrogeno. Il suo comportamento in questa reazione ricorda perciò quello dei chetoni, che per simile trattamento si convertono nei corrispondenti alcool secondari. Il nostro composto non sarebbe secondo la formola attribuita dal Brunner un vero chetone; in ogni modo esso non è in grado di reagire coll'idrossilammina.

Per ottenere il prodotto idrogenato noi abbiamo versato, in apposito apparecchio a ricadere, una soluzione bollente di 1 parte di sostanza in 5 di alcool assoluto, sopra una parte di sodio. Si man-

[1] Berichte, **23**, 2633.

tiene il liquido iu ebollizione fino a completa soluzione del metallo, aggiungendo di tanto in tanto piccola quantità di alcool assoluto bollente. La massa, trattata con acqua fino a leggiero intorbidamento, venne distillata frazionatamente con vapore acqueo per separare l' alcool dal liquido alcalino. Dopo la completa eliminazione del primo, il prodotto di riduzione passa in forma di gocce oleose, che tosto si solidificano. Ma anche nell' alcool distillato è contenuta una notevole quantità di sostanza; per averla si acidifica il liquido alcoolico con acido cloridrico e si scaccia l' alcool a b. m. Il residuo trattato con potassa e distillato nuovamente dà un'altra quantità di prodotto; questo non solidifica in nessun modo, ma si comporta nella maggior parte delle reazioni come la parte cristallina. Per noi non aveva interesse di ricercare la ragione di questa differenza, dovuta forse alla presenza di qualche prodotto secondario della reazione.

Il nuovo composto ha un odore irritante e pungente marcatissimo. La parte solida si scioglie facilmente in tutti gli ordinari solventi organici, nell'acqua è invece poco solubile. Per purificarla si presta bene l' etere di petrolio, da cui cristallizza in prismetti privi di colore, che fondono a 97-98°.

L'analisi condusse a numeri corrispondenti alla formola :

$$C_{11}H_{15}NO .$$

0,1670 gr. di sostanza dettero 0,4573 gr. di CO_2 e 0,1320 gr. di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{15}NO$
C	74,67	74,57
H	8,78	8,47

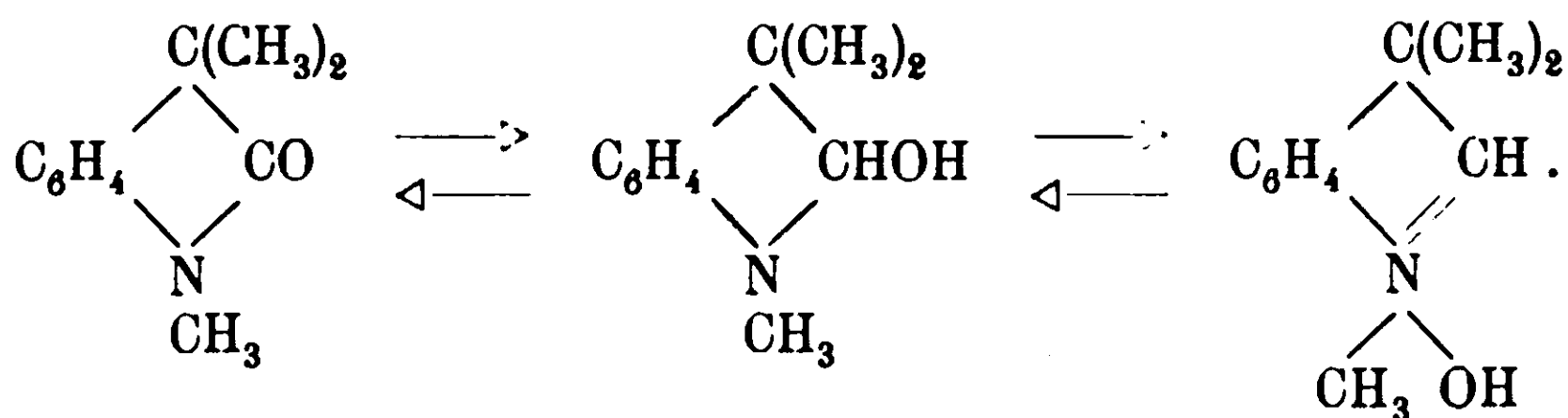
Questo composto venne preparato, come s'è detto nella introduzione, dai Brunner per azione del cloruro di zinco in soluzione alcoolica sulla isobutilidenmetilfenilidrazina ed è da questo corpo che egli ottenne poi per ossidazione con nitrato argentico il trimetilindolinone. Noi invece abbiamo seguito la via inversa. Il nostro prodotto è certo identico a quello descritto dal Brunner sebbene questo autore abbia trovato anche qui un punto di fusione un po'

inferiore al nostro, cioè 95°. Alla descrizione accurata e completa da lui data, nulla di nuovo possiamo aggiungere. La sostanza è una debole base, che si salifica abbastanza facilmente. La sua soluzione cloridrica dà per svaporamento un residuo giallo vetroso da cui cogli alcali non si riottiene completamente il prodotto primitivo.

Il *picrato*, preparato in soluzione alcoolica e cristallizzato dall'alcool acquoso all'80 per cento, si presenta in aghi gialli, che fondono a 136-137°. Brunner trovò il punto di fusione a 133°. Anche noi abbiamo osservato che per prolungata ebollizione con alcool questo sale si altera, mutando colore e solubilità.

Il *solfato* da noi ottenuto in soluzione alcoolica per precipitazione con etere anidro, fonde, dopo essere seccato nel vuoto, a 127-128°. Il solfato anidro analizzato dal Brunner fondeva a 129°. Anche noi abbiamo osservato l'interessante scomposizione che viene determinata dall'acido cloridrico concentrato; per ebollizione con questo reattivo il prodotto in parola dà *trimetilindolo.*

Per la sua formazione e segnatamente pel suo comportamento nella salificazione Brunner considera la nuova sostanza come un idrato quaternario, senza però volere escludere del tutto la formola di alcool secondario, che meglio si accorderebbe colla sua provenienza dall'indolinone:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \diagup\diagdown CO \\ \diagdown\diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}
& \rightleftarrows &
\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \diagup\diagdown CHOH \\ \diagdown\diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}
& \rightleftarrows &
\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \diagup\diagdown CH . \\ \diagdown\diagup\!\!\diagup \\ N \\ \diagup\diagdown \\ CH_3 \quad OH \end{array}
\end{array}
$$

Quale delle due ultime formole meriti realmente la preferenza è difficile a stabilire con certezza e noi rinunciamo per ora a risolvere questa questione tanto più volentieri, non avendo essa per noi un interesse speciale. La tanto facile trasformazione di questo idrato in trimetilindolo per disidratazione con gli acidi concentrati, è invece per noi una metamorfosi di grande importanza, giacchè essa evidentemente si collega con fatti analoghi più volte osservati. L'eliminazione di una molecola d'acqua è necessariamente accompagnata dallo spostamento di un metile e l'interpretazione data dal Brunner apparisce senza dubbio come la più verisimile.

V. *Azione dell'acido jodidrico sul composto* $C_{11}H_{14}NOH$.

Come s'è accennato nella introduzione, il composto di natura alcoolica o se si vuole ossidrilica quaternaria, dà coll'acido jodidrico la corrispondente base terziaria, da cui si può, col metodo di I. Herzig, eliminare il metile imminico, per convertirla nella base secondaria:

$$C_{10}H_{11}(OH)NCH_3 \longrightarrow C_{10}H_{12}NCH_3 \longrightarrow C_{10}H_{12}NH.$$

La base terziaria, $C_{10}H_{12}NCH_3$,

si ottiene scaldando tanto la parte solida che la liquida del composto ossidrico con acido jodidrico e fosforo. Noi abbiamo impiegato per ogni tubo 2 gr. di sostanza, 1,7 gr. di fosforo rosso e 4 cc. di una soluzione di acido jodidrico satura a 0°, scaldando per 5 ore a 150°. Terminato il riscaldamento il contenuto dei tubi, in cui c'è forte pressione, si presenta in forma di una massa bruna semisolida, disseminata di cristalli di joduro di fosfonio. Diluendo con poca acqua quasi tutto il prodotto si scioglie. La soluzione filtrata, deposita dopo poco tempo, se l'operazione ha avuto buon esito, una abbondante quantità di cristalli bianchi. Questi ricristallizzati prima da poca acqua, poi dall'alcool assoluto con aggiunta di etere acetico, si separano in forma di prismetti privi di colore, che fondono a 184-185°.

Il composto così ottenuto è il *jodidrato* della base suindicata ed ha la composizione

$$C_{11}H_{15}N . HJ .$$

I. 0,2980 gr. di sostanza dettero 0,5034 gr. di CO_2 e 0,1594 gr. di H_2O.

II. 0,2976 gr. di sostanza dettero 0,5016 gr. di CO_2 e 0,1558 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{11}H_{16}NJ$
C	46,06	45,92	45,67
H	5,94	5,78	5,53

Questo sale, quando è perfettamente puro, è stabile e si mantiene inalterato, quando è impuro invece ingiallisce. Anche il sale puro però, libera facilmente, per azione dell' umidità atmosferica, lentamente la base.

La parte del prodotto greggio insolubile nell' acqua, che resta sul filtro ed in parte aderisce alle pareti dei tubi, è un olio di natura indolica, che, purificato per distillazione in corrente di vapore acqueo e trasformato indi in soluzione benzolica nel corrispondente picrato, dette gli aghi colorati in rosso granato, fusibili a 150° del picrato di *trimetilindolo.*

La formazione di questo composto non sorprende per nulla, perchè Brunner trovò che il composto ossidrilico, dà per ebollizione con acido cloridrico concentrato assai facilmente trimetilindolo. La stessa azione esercita in parte, in questo caso, l' acido jodidrico.

La presenza del metile imminico nella base in parola venne provata col metodo di Herzig [1], che servì anche a determinare la quantità.

0,4390 gr. del jodidrato, scaldato nell' apparecchio di Herzig con acido jodidrico (bollente a 127°) e joduro ammonico, dettero 0,3292 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}NCH_3 . HJ$
CH_3	4,79	5,19

La base messa in libertà dal jodidrato ora descritto, è un liquido oleoso privo di colore, che distilla a 224-227°; ha un odore chinolinico pungente. Negli acidi si discioglie facilmente salificandosi. Con acido jodidrico si riottiene il jodidrato, con acido cloridrico un sale deliquescente, che sublima con facilità, se viene riscaldato in corrente d'idrogeno formando aghetti bianchi, che fondono verso i 175°. Le soluzioni acide danno con nitrito sodico una intensa colorazione rossa, senza che si formi neppure tracce di nitrosammina.

Il *jodometilato,* $C_{10}H_{12}NCH_3 . CH_3J$, che è naturalmente un com-

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, pag. 613.

posto quaternario, si ottiene facilmente scaldando la base con joduro metilico a 100°, la reazione incomincia però anche a freddo. Il prodotto liberato dall'eccesso di joduro di metile, lavato con etere acetico e sciolto in alcool metilico, precipita, per aggiunta di etere acetico, in foglietto cristalline, prive di colore, di splendore madreperlaceo, che si volatilizzano senza fondere a 204-205°.

L'analisi confermò la preveduta composizione:

I. 0,2938 gr. di sostanza diedero 0,5126 gr. di CO_2 e 0,1662 gr. di H_2O.

II. 0,2872 gr. di sostanza dettero 0,5014 gr. di CO_2 e 0,1586 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{18}NJ$
	I.	II.	
C	47,55	47,61	47,53
H	6,28	6,13	5,94

La base secondaria, $C_{10}H_{12}NH$,

venne preparata eseguendo più in grande il processo per la determinazione del metile imminico col metodo di Herzig. A tale scopo 2 gr. di base terziaria, 5 cc. di acido jodidrico, bollente a 127°, e 10 gr. di joduro ammonico vennero riscaldati in corrente di idrogeno, in un palloncino riunito ad un collettore, che a sua volta stava in comunicazione con le bolle contenenti acqua e fosforo rosso; queste ultime avevano in questo caso soltanto lo scopo di permettere di controllare l'andamento e riconoscere la fine della scomposizione mediante la soluzione alcoolica di nitrato argentico. Il riscaldamento venne fatto in bagno ad olio, operando in bagno di sabbia il prodotto resta in parte carbonizzato, mantenendo la temperatura fra 215 e 230°.

Terminata la reazione si riprende con acqua il contenuto del palloncino, che è perfettamente bianco. La parte oleosa insolubile, che si raccoglie in gran parte nel collettore assieme all'eccesso di acido jodidrico, è costituita da materia indolica. Questa si elimina estraendo con etere e distillandolo in corrente di vapore, e si mette poi con un alcali la base secondaria formatasi in libertà. Seccata

convenientemente, essa distillò a 758 mm. fra 224 e 230°. È un liquido senza colore, di odore particolare. Con acido nitroso non si colora affatto, ma dà invece una nitrosammina oleosa, riconoscibile alla reazione del Liebermann.

Il *cloridrato* di questo alcaloide, ottenuto per evaporamento della soluzione cloridrica, è solido e cristallino.

Il *cloroplatinato*, è un precipitato cristallino di un colore giallo pallido, poco solubile nell'acqua e nell'alcool. A caldo si altera facilmente. Venne lavato con acido cloridrico e con alcool assoluto. Fonde scomponendosi verso i 217°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola

$$(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6.$$

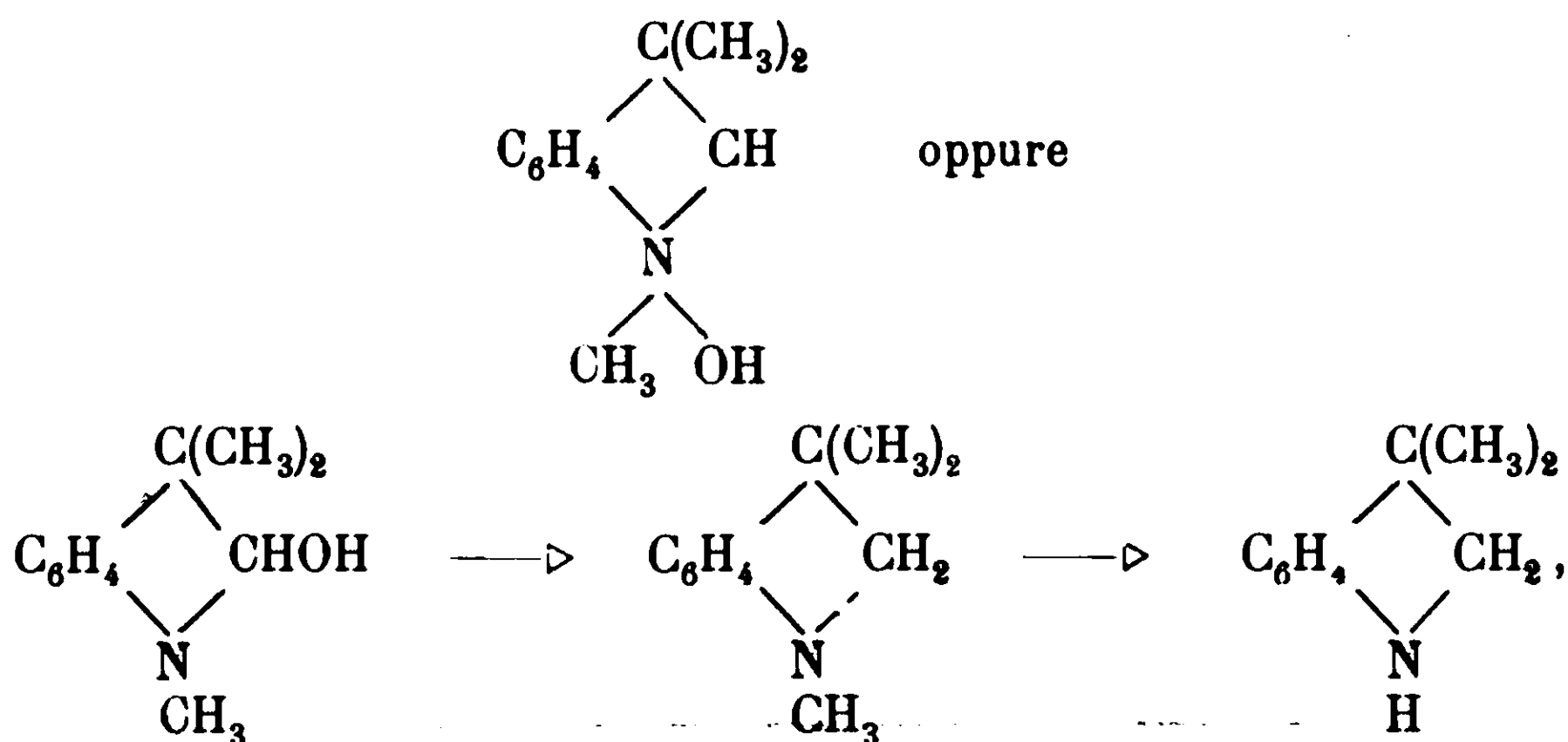
I. 0,2970 gr. di sostanza dettero 0,3756 gr. di CO_2 e 0,1144 gr di H_2O.

II. 0,4934 gr. di sostanza dettero 0,1362 gr. di platino.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	34,48	—	34,12
H	4,27	—	3,98
Pt	—	27,60	27,64

Accettando pel composto primitivo ossidrilico la costuzione proposta da C. Brunner, risultano per gli alcaloidi ora descritti le seguenti formole:

```
        C(CH3)2
        /    \
   C6H4       CH        oppure
        \    /
          N
        /   \
     CH3     OH

   C(CH3)2                  C(CH3)2                  C(CH3)2
   /    \                   /    \                   /    \
C6H4     CHOH   ——▷    C6H4      CH2   ——▷     C6H4      CH2,
   \    /                   \    /                   \    /
     N                        N                        N
    CH3                      CH3                       H
```

in base alle quali questi ultimi sarebbero da chiamarsi *n-metil-ββ-dimetilindolina* il primo e *ββ-dimetilindolina* il secondo ([1]).

La somiglianza di questi alcaloidi con le basi secondarie e terziarie idrogenate provenienti dagli indoli venne già ricordata nella introduzione. Tale somiglianza non è fortuita, ma causata da strette relazioni di struttura, perchè le nuove basi ora descritte sono, senza dubbio, gli omologhi inferiori dei due alcaloidi studiati dal Ferratini. L'incertezza risiede solamente nel sapere se si tratti di omologia ordinaria, per un metile, o di omologia nucleare.

In seguito a queste relazioni di omologia doveva apparire interessante, ricercare quale fosse il comportamento dell'alcaloide secondario, la ββ-dimetilindolina, nella disidrogenazione tanto col metodo di Tafel che con quello di Hofmann. Era da aspettarsi un contegno simile a quello della base secondaria indolica, studiato in parte dal Ferratini e in parte da noi descritto nel primo capitolo della presente Memoria.

L'ossidazione con acetato mercurico, dette, come era da prevedersi, resultato del tutto negativo. Operando nel modo già descritto, si ottenne, scaldando 1,5 gr. di base secondaria con 6,4 gr. di acetato mercurico sciolto nell'egual peso d'acqua, in tubo a 150°, per 6 ore, un liquido bruno ed una resina scura o compatta. Distillando con potassa si riottiene la parte della base che restò nalterata. Questa venne trasformata in nitrosammina e nel liquido acido risultante, non si potè riscontrare neppure tracce di una base chinolinica.

Più interessante era da aspettarsi il risultato della distillazione sulla polvere di zinco, del cloridrato della base in parola. Ferratini ottenne, come è noto, dalla base idrogenata indolica secondaria in questo modo, assieme a αβ-dimetilindolo, la αγ-dimetilchinolina, la di cui formazione ebbe poi tanto peso per giudicare della costituzione delle basi che si formano per metilizzazione degli indoli.

La distillazione del cloridrato venne eseguita con le solite norme ([2]), ed il prodotto semisolido trattato con acido cloridrico diluito. La parte insolubile, che è la maggiore, fu riconosciuta al suo punto di fusione 101-102° e a quello del suo picrato 156°, per l' *αβ-di-*

([1]) Vedi per la nomenclatura la precedente nota.

([2]) Vedi anche Ladenburg, Berichte, **20**, 1647. — Hofmann, Ibid. **17**, 825.

metilindolo. Il liquido acido venne trattato con nitrito sodico ed estratto con etere, per eliminare la parte inalterata della base e poi distillato con potassa. Passò in piccolissima quantità, una base di odore decisamente chinolinico, che trasformata nel picrato, dette un composto cristallizzato in laminette, che fondeva a 191–192°.

La quantità di questo picrato era però così esigua da non bastare ad un' analisi. Siccome il picrato di chinaldina fonde pure a 191–192^0, così abbiamo fatto comparare dal dottor Boeris il nostro prodotto con un campione del picrato chinaldinico, per potere al caso stabilirne l'identità mediante misure cristallografiche. Il risultato non fu però concludente e noi non possiamo per ora affermare altro, che la base, che in piccolissima quantità si forma del cloridrato di ββ-dimetilindolina è di natura chinolinica. Forse si tratterà di un miscuglio di varie basi. Fra il comportamento della ββ-dimetilindolina e quello della base di Ferratini e' è però questa importante differenza, che la prima dà colla polvere di zinco quasi esclusivamente dimetilindolo e traccio di basi chinoliniche, mentre la seconda dà, assieme al dimetilindolo, notevoli quantità dell'αγ-dimetilchinolina.

Bologna, Agosto 1896.

Studio chimico sulle sofisticazioni del sommacco e metodi per riconoscerle;

nota di M. SPICA.

(Giunta il 12 febbrajo 1897).

L' industria dei sommacchi, tanto fiorente in Sicilia, da diversi anni per cause molteplici è caduta giù al tal segno che l'agricoltore a stento ricava un piccolo beneficio della coltivazione di questa pianta, già tanto rimuneratrice.

Questo naturale decadimento oggi è maggiormente aggravato dalla frode dei commercianti che mandano all'estero per sommacco genuino un miscuglio di foglie tannifere con poco sommacco; e questa disonesta speculazione si esercita su vasta scala quando il prodotto si esporta in forma di polvere.

Questo fatto, se da una parte discredita la merce, dall'altra fa crescere fittiziamente la produzione del sommacco al di là della richiesta.

Le foglie che vengono usate per questa disonesta speculazione sono generalmente quelle della *bruca (Tamarix Africana)* e quelle dello *stinco* o *lentisco (Pistacia Lentiscus);* piante che crescono avventizie in quasi tutti i nostri terreni e specialmente il *lentisco* in grande abbondanza in Tunisia e nell'Algerià, da dove viene importato in quantità considerevolissima ed a pochissimo prezzo.

Questa speculazione disgraziatamente da parecchi anni è attecchita nelle nostre piazze commerciali ed ha fatto sì che le richieste di sommacco all'estero siano andate diminuendo in modo considerevole.

Il benemerito Ministero di Agricoltura, interessandosi sempre delle sorti del nostro commercio, impensierito di questo stato di cose, circa un anno addietro invitava le Stazioni Agrarie del Regno a studiare dei metodi di ricerca che avessero potuto svelare le sofisticazioni del sommacco. Ancora la Stazione Agraria di Palermo fu invitata a questo studio ed allora, col Direttore prof. Oliveri iniziai ricerche in vario senso; però dal lato chimico, e per quelle ricerche che facemmo, ottenemmo quasi gli stessi risultati, sia con il sommacco che con la bruea e lo stinco.

Dal lato morfologico si ottenne qualche risultato positivo, sia nella struttura delle cellule delle foglie delle tre piante in questione, sia per la presenza dei peli speciali in qualcheduna di esse. In complesso però non ottenemmo risultati soddisfacenti e pratici quando si pensa alle difficoltà che s'incontrano in ricerche microscopiche come quelle menzionate.

Per quanto è a mia conoscenza risultati migliori non ottennero gli altri Istituti che intrapresero lo studio delle sofisticazioni del sommacco.

Istigato dalla serietà del quesito, nel tempo di cui potei disporre, volli continuare per mio conto le ricerche che, ora ultimate, rendo di ragion pubblica, perchè mi fecero pervenire, a parer mio, a risultati attendibilissimi.

Dirò fin d'ora che il metodo da me trovato, basandosi su d'una reazione cromatica, dà allo sperimentatore nel tempo di un'orà facoltà di potersi pronunziare con sicurezza se un dato campione

di sommacco sia o no sofisticato e, nel caso della sofisticazione, al quanto per cento essa ammonti non che se si tratta di aggiunzione di stinco o di bruca.

Oltre a questa reazione, che ampiamente descriverò appresso, dal dosaggio dell'azoto col metodo Kjeldahl nel campione da esaminare e dall'analisi delle ceneri possiamo dedurne la presenza o no di un estraneo.

Queste due determinazioni, come ben si comprende, richiedono un certo tempo per essere eseguite e quindi il metodo basato su i risultati da esse ottenuti non riescirebbe così speditivo come sarebbe desiderabile.

Dai saggi appositamente praticati potei vedere che la quantità dell'azoto contenuto nel sommacco oscilla costantemente entro certi limiti per campioni di diverse contrade e di diversa posizione climatica. Per queste esperienze mi son fornito di campioni assolutamente genuini e sui quali nessun dubbio posso avere.

Lo stesso dicasi per i campioni di stinco e bruca. Nella tabella I espongo la percentuale di azoto riscontrata nei vari campioni di sommacco, di bruca e di stinco.

Il metodo eseguito per l'attacco delle foglie fu quello di Kjeldahl e la distillazione dell' ammoniaca fu praticata col metodo Schloesing su soluzione di acido decinormale.

TAVOLA I.

Percentuale di azoto determinata col metodo Kjeldahl nelle foglie di

N.	Sommacco	Bruca	Stinco
1	0,98	1,48	1,47
2	0,87	1,89	1,61
3	0,98	1,96	1,70
4	0,90	1,70	1,60
5	0,89	1,59	1,59
6	0,95	1,99	1,90
7	0,88	1,75	1,95
8	0,91	1,60	1,60
9	0,91	1,89	1,75
10	0,90	1,71	1,80
11	0,87	1,90	2,01
Media	0,9127	1,7690	1,6345

Da questi risultati si rileva che l'azoto del sommacco oscilla fra un minimo di 0,87 ad un massimo di 0,98 per cento; quello della bruca fra 1,48 ed 1,99, e quello dello stinco fra 1,47 e 2,01 per cento. La percentuale di azoto della bruca e dello stinco quindi è quasi la stessa, mentre quella del sommacco è quasi la metà. Con questi dati si potranno dire addizionati di bruca o di stinco, tutti quei campioni di sommacco che contenessero più dell'1 per cento di azoto organico. Almeno questa deduzione è precisa per i campioni da me esaminati che, essendo di varie contrade, pare siano garenzia sufficiente per generalizzare la deduzione.

Non senza interesse riesce per le deduzioni che si possono fare dalla tabella II ove sono riportati i risultati delle analisi delle ceneri del sommacco, bruca e stinco, non che della percentuale di queste ceneri ottenute da prodotti commercialmente secchi.

Tavola II.

Ceneri ottenute da 100 parti di foglie di

	Sommacco	Bruca	Stinco
	6,60	12,40	5,40
	Sostanze contenute in 100 parti di ceneri		
Parte insolubile e silice	24,05	37,10	6,20
Ossido di calcio	29,95	8,53	25,30
Anidride solforica	4,67	20,139	5,218
Ossido di magnesio.	6,25	9,368	5,760
Sesquiossido di alluminio e ferro .	7,15	7,400	7,410
Anidride carbonica	12,60	1,130	13,750
Anidride fosforica	3,344	1,1134	4,021
Cloro	3,101	4,4050	5,321
Ossido di potassio	6,305	7,950	14,604
Ossido di sodio	2,004	2,630	12,176
Perdita	0,576	0,2346	0,240
Totale . . .	100,000	100,0000	100,000

Da una ispezione alla tabella II si rileva come il quantitativo delle ceneri fornite dallo stinco e dal sommacco sia poco differente, mentre quello della bruca va quasi al doppio.

La grande quantità dell' anidride solforica, la deficienza della calce e dell'anidride carbonica contenute nelle ceneri della bruca, rispetto ai corrispondenti dati nelle ceneri del sommacco e stinco, sono direi di guida per potere affermare o no la presenza della bruca. La deficienza della silice e la preponderanza degli ossidi alcalini servono a testimoniare la presenza dello stinco.

Altro carattere che potrebbe in qualche modo servire di guida nel giudizio da darsi sulla genuinità di un sommacco sarebbe la parziale insolubilità del tannato di rame che si ottiene seguendo il metodo Löwenthal. Com'è noto nel dosaggio del tannino secondo Il metodo suddetto, si comincia a determinare la quantità di permanganato potassico consumato da un dato volume di soluzione tannante estratta dal sommacco; in seguito si precipita il tannino (?) in egual volume di soluzione con liquido cuproammoniacale; si filtra e si vede quanto permanganato consuma il filtrato. Questo permanganato, che rappresenta quello consumato dalle sostanze organiche non tannanti, viene diffalcato da quello adoperato nella soluzione primitiva, e si procede quindi al calcolo del tannino a secondo la quantità di permanganato adoperata. Ora se il precipitato del tannato di rame separato si scioglie nell'acido solforico diluito, ho potuto costantemente osservare che, se si ha da fare con un sommacco genuino, la soluzione del precipitato si ha completata; se però si ha da fare con un sommacco sofisticato con bruca o stinco, la soluzione del precipitato in acido solforico è incompleta rimanendo un precipitato rosso mattone nel caso di sofisticazione con *bruca*, e biancastro in quello di sofisticazione con *stinco*. Questo precipitato è più o meno abbondante a seconda la proporzione delle miscele.

Qual'è la natura e composizione di questo precipitato? Non potendo essere del tannato di rame probabilmente è costituito di sostanze pectiche e azotate che vengono trasportate dal tannato di rame. Questo sospetto sarebbe avvalorato dalla maggior quantità di azoto organico contenuto nello stinco e nella bruca. In ogni modo a me pare interessa per ora far rilevare il fatto osservato.

La natura di questo precipitato spero determinarla avendo in-

trapreso lo studio del sommacco sotto il punto di vista chimico e morfologico; e il risultato di queste esperienze formerà oggetto di altra mia nota.

Debbo far rilevare ancora un dato che viene come conseguenza della insolubilità del precipitato di tannato di rame poc'anzi menzionato.

La quantità di permanganato potassico consumata nel primo saggio col metodo Löwenthal dovrebbe essere precisamente eguale a quella che si consumerebbe trattando con permanganato la soluzione solforica del tannato di rame, più quella che si consuma per la soluzione filtrata e dalla quale si separò il tannato di rame. Orbene, questo avviene, o quasi con lievissima perdita, nel caso cho si abbia da fare con sommacco genuino e no quando con sommacco sofisticato. In questo caso la somma di centimetri cubici di soluzione dalla quale si separò, è sempre inferiore al numero di cc. di permanganato adoperati nella ossidazione primitiva. Però la differenza non cammina pari passo con la quantità di estraneo aggiunta nel sommacco e quindi da questa differenza, se si può dedurre la genuinità o no del campione di sommacco, non si può certamente dedurre il quantitativo di estraneo.

Il complesso di risultati avuti dalle ricerche esposte potrebbe benissimo dare la guida per giudicare se un campione di sommacco sia o no genuino, però per la lungaggine delle operazioni da eseguirsi, e per l'incertezza di poter determinare la percentuale di estraneo contenuta in un campione sofisticato, mi spinsi, ad altre ricerche che mi condussero a risultati più felici.

Trattando la decozione di sommacco con acetato basico di piombo in date proporzioni; e poscia con soluzione di potaesa caustica e concentrando il tutto, si ottiene un liquido bruno rossastro. Questo liquido, diluito proporzionatamente, assume un colorito rosso vinoso e di una certa intensità.

Trattate allo stesso modo le decozioni della bruca e dello stinco non forniscono questa colorazione. Pensai subito che se la colorazione da me ottenuta nel modo cennato si fosse mantenuta costante per tutti i sommacchi sarebbe stato facile potere ideare un metodo colorimetrico per svelare le falsificazioni.

Tutti i campioni di sommacco di provenienza sicura e di varie contrade dei quali potei disporre furono sottoposti egualmente al

processo cennato, e per tutti ebbi a trovare la stessa intensità colorante. Feci allora delle miscele intime di polvere di sommacco e di polvere di bruca o di stinco in rapporti differenti, varianti dal 10 al 75 per cento di estraneo. Le trattai col metodo anzidetto ed ebbi a trovare che l'intensità colorante variava costantemente in ragione inversa della quantità di estraneo; l'intensità cioè diminuiva mano mano che cresceva la quantità di bruca o stinco aggiunta.

Avuti questi sicuri risultati non rimaneva che trovare un rosso che avesse potuto servire da colore tipo e stabilire una volta tanto il campione. Non poche difficoltà incontrai nella ricerca di questo colore poichè il tono sempre variava con la più o meno grande diluizione delle soluzioni; ma finalmente riuscì a trovare che la soluzione acquosa di *safranina* per quanto diluita, non acquista quel retrofondo violaceo, come fanno le eosine ed altri rossi di anilina.

Come soluzione tipica, in seguito a molteplici esperienze potei stabilire che devesi adoperare la soluzione di gr. 0,150 di safranina in mille grammi di acqua distillata.

La soluzione così fatta per colore corrisponde a quella che si ottiene dal sommacco genuino trattato nelle proporzioni e nel modo che dirò.

Metodo di ricerca.

Grammi cinque del campione di sommacco da esaminare si fanno bollire per mezz'ora con mezzo litro di acqua distillata; si lascia raffreddare la soluzione, si riporta il volume del liquido a mezzo litro ripristinando così l'acqua evaporata, e si filtra.

Centimetri cubici 25 del filtrato posti in bicchiere, o meglio in bevutina, si addizionano con cc. 5 di soluzione di acetato basico di piombo avente la denisità di 1,184 alla t. 15^0, contenente perciò circa gr. 250 di acetato basico di piombo per litro, e con cc. 15 di soluzione di idrato potassico densa 1,155 a 15^0 C. contenente cioè gr. 180 di idrato potassico per litro.

Il contenuto della bevutina sarà così completamente di cc. 45. Si agita e si pone la bevutina su bagno d'amianto; si lascia bollire ed evaporare riducendo la soluzione a cc. 15, concentrando cioè

ad $^1/_3$ e si lascia raffreddare. Il liquido così concentrato avrà una tinta bruno-rossastra e sarà quasi limpido. Nel caso che si osservasse precipitato piuttosto sensibile e la soluzione si mantenesse gialla si può esser sicuri che nel campione in esame vi è dell'estraneo. In ogni caso si versa il liquido in un pallone della capacità di cc. 250 e si porta a segno con aggiunta di acqua distillata, lavando bene la bevutina ove si fece l'operazione. Se la soluzione così diluita non sarà limpida si filtrerà.

Il liquido filtrato, che avrà un colore rosso vinoso brillante, si confronterà con la soluzione tipo di safranina sopradetta ([1]).

Per le valutazioni colorimetriche mi son servito di un colorimetro Duboscq vecchio modello e per tutti i sommacchi da me sperimentati, trattati esattamente come ho cennato, ho trovato che il colore delle soluzioni è stato identico a quel tipo.

Quando feci delle miscele al 10, 20, 30 ecc. per cento di bruca o stinco e adoperai queste miscele per le analisi, allora per ridurre il liquido tipo alla stessa intensità colorante del liquido ottenuto dopo il trattamento, l'ho dovuto diluire con cc. 1,10; 2,50; 4,30 di acqua distillata.

Non contento delle miscele fatte da me, pregai il Direttore di questa Stazione Agraria a volermi preparare miscele di sommacco e stinco, di sommacco e bruca in proporzione da me sconosciuta. L'esame di queste miscele mi fece giudicare che dovevano essere una col 73 $^0/_0$ di stinco, un'altra con 52 $^0/_0$ di bruca ed una terza col 35 $^0/_0$ di bruca. Le miscele erano state preparate rispettivamente al 70 $^0/_0$ di stinco, al 50 $^0/_0$ di bruca e al 35 $^0/_0$ di bruca.

Si comprende benissimo che l'errore del due o tre per cento, verificatosi in questo genere di analisi, è assolutamente trascurabile tenuto conto che le miscele preparate dal Direttore, com'egli ebbe lealmente a dichiarare non erano state pesate in bilancia di precisione. In ogni modo dipenda l'errore o dalla non esatta pesata degli ingredienti o dalla mal fatta mescolanza ovvero infine da

([1]) Per ora mi limito a dire sulla natura chimica della materia colorante rossa, che io ho ottenuto con la sopra esposta reazione, che essa si ottiene per effetto di ossidazione ed è molto alterabile alla luce e all'aria. Per questa sua instabilità debbo avvertire che le variazioni colorimetriche debbono farsi entro un'ora da che la sostanza colorante si ottiene; oltrepassando questo tempo, la materia colorante va mutando in giallo e perciò non si può essere più sicuri delle cifre che si ottengono.

diffetto ottico, a me pare che il metodo proposto risponda benissimo al quesito proposto dall'Eccellentissimo Ministero.

Debbo far notare che invece di soluzione di safranina per liquido tipo può adoperarsi il liquido che si ottiene trattando nel modo anzidetto la decozione di sommacco assolutamente genuino, preparata sul momento. Può servire per ciò qualunque sommacco non avendo, per quanto finora mi risulta, alcun rapporto la ricchezza tannante con l'intensità colorante che va ad ottenersi.

Dissi avanti che riscontrai, oltre al percento di estraneo, anco la qualità di esso. Debbo aggiungere che con un' altra reazione potei arrivare a distinguere se l' estraneo aggiunto al sommacco, nel caso che si tratti di bruca o stinco, sia l' uno o l' altro. Per vedere ciò, un poco della decozione di sommacco primitiva, già filtrata, la tratto in tubo chiuso d' assaggio con un eccesso di soluzione d' idrato potassico e poche goccie di molibdato ammonico in modo che la reazione del liquido sia alcalina.

Scaldando il tutto si otterrà sempre un precipitato fioccoso bruno-cioccolatto; se non che il liquido soprastante al precipitato nel caso che si abbia la presenza di bruca sarà verdastro per riflessione, mentre si mantiene bruno giallastro quando si tratta di sommacco solamente o di sommacco e stinco.

Sicchè quando in un sommacco si avrà determinato il quantitativo di estraneo, con la reazione al molibdato si potrà vedere se questo estraneo è o no bruca.

Il metodo esposto, semplice e sicuro non richiede per essere seguito che brevissimo tempo; l'operatore può risparmiare di fare una decozione appossita di sommacco potendo benissimo utilizzare quella che si è preparata pel dosaggio delle materie tannanti quando è chiamato anco a fare questa determinazione.

Prima di chiudere questa mia pubblicazione sento il bisogno di fare un' osservazione venutami per la lunga pratica di analisi di sommacchi. La determinazione del tannino con il metodo di Löwenthal, od altro, è convenzionale; onde avere i termini di paragone sempre costanti e quindi risultati uniformi, è necessario che si adoperino processi e manipolazioni esattamente identici, disciplinando il metodo, come si è fatto per la determinazione di altre sostanze. Così ad esempio se per il tannino del sommacco si segue l' accreditato metodo di Löwenthal, bisogna fare lo spostamento

con acqua all'ebollizione e a tempo determinato, anzichè per infusione, nel qual caso molte circostanze possono disturbare e modificare il risultato.

È sperabile che l' Eccellentissimo Ministero d' Agricoltura, ora che dei metodi son proposti per svelare le sofisticazioni, voglia con apposite disposizioni reprimere il disonesto commercio procurando di avvantaggiare le sorti dei poveri coltivatori di sommacco.

Mi riserbo proseguire lo studio chimico sul sommacco e sulle altre foglie che servono ad adulterarlo non che della materia colorante rossa che si ottiene nella reazione con acetato di piombo ed idrato potassico.

Palermo. Laboratorio Chimico della R. Stazione Agraria.

Sul potere rifrangente delle mescolanze di due liquidi;

di F. ZECCHINI.

(*Giunta l'8 gennajo 1897*).

Sull'argomento di cui mi sono occupato in questo lavoro furono fatti ben pochi studi che cercherò di riassumere brevemente.

Il soggetto veramente ha molta importanza, oltre che per l'immediata utilità pratica nell'analisi ottica delle mescolanze dei liquidi, anche per il fatto che si può sperare con simili studi di venire a scoprire, od almeno ad avere qualche indizio sulle cause per le quali nei composti qualche volta gli elementi o gruppi mantengono il loro potere rifrangente e qualche volta no.

Il Prof. Landolt [1] pubblicava nel 1865 un primo lavoro mostrando come nelle mescolanze di liquidi si poteva determinare con una certa esattezza il percentuale dei componenti, in base alla conoscenza dei loro rispettivi poteri rifrangenti e di quello della mescolanza per mezzo della eguaglianza seguente, che non è altro

[1] Ann. der Chemie, Supplement 4-5, pag. 1, 1865.

che l'espressione della regola dei miscugli

$$100 \frac{N-1}{D} = x \frac{N_1-1}{d_1} + (100-x) \frac{N_2-1}{d_2}$$

dove N e D sono l'indice di rifrazione ed il peso specifico del miscuglio; N_1 e d_1, N_2 e d_2 i valori corrispondenti dei componenti.

In un secondo lavoro il Prof. Landolt ([1]) mostrava come per la formula n si ottenevano dei risultati più vicini al vero che per la formula n^2: egli poi accennò al fatto, che nel caso della mescoscolanza di solfuro di carbonio ed alcool etilico per la formula n^2 si avevano col calcolo dei valori lontanissimi dai veri ed in certi casi anzi del tutto impossibili, giacchè per uno dei componenti sarebbe risultato per il percentuale un numero negativo.

Il Wüllner ([2]) nel 1868, prendendo in considerazione il caso delle mescolanze di solfuro di carbonio ed alcool etilico, mostrò come per gli indici di rifrazione fra i valori calcolati, secondo la regola dei miscugli, e quelli osservati vi sono delle differenze che raggiungono fino una unità nella terza decimale, onde egli dedusse che fra gli indici di rifrazione e le densità non esiste un semplice rapporto, che possa valere in generale.

Egli però aggiunse, che le differenze sono ordinariamente così piccole, che se si prendono in considerazione gli indici di rifrazione e le densità solo fino alla terza od alla quarta decimale, questo quoziente può considerarsi come costante e quindi le conclusioni dedotte dal Prof. Landolt con le sue numerose esperienze conservavano la loro validità.

Il Pulfrich ([3]), osservando i casi in cui la regola generale delle mescolanze soddisfaceva poco, tentò di cercare un'espressione che potesse corrispondere meglio della primitiva e credette di riuscire nell'intento nel seguente modo, che espongo :

Sia v_1 il volume di un primo liquido della densità $d_1 = \frac{p_1}{v_1}$; v_2 il volume di un secondo liquido della densità $d_2 = \frac{p_2}{v_2}$.

(1) Liebig's Ann. 213, pag. 75, anno 1882.

(2) Poggendorff Ann. 133, pag. 1, anno 1868.

(3) Zeitschrit phys. Chemie 4, pag. 561, anno 1889.

La densità della mescolanza sia D, il volume V.

D_v sia la densità, che dovrebbe avere la mescolanza qualora non ci fosse stato un cambiamento di volume: allora si ha:

$$D_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2} = \frac{d_1 v_1 + d_2 v_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

Possiamo porre

$$(1) \qquad c = \frac{D - D_v}{D}$$

in cui C sarebbe la variazione riferita all' unità di volume, ossia la differenza tra il volume reale e quello calcolato riferità all'unità di volume.

Il Pulfrich poi chiama potere rifrangente il valore $N = n - 1$ e precisamente cou N designa il potere rifrangente trovato esperimentalmente per la mescolanza, e con N_v quello calcolato in base alla regola dei miscugli, cioè:

$$(2) \qquad N_v = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{v_1 + v_2} = N_1 + (N_2 - N_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

potere rifrangente calcolato della mescolanza.

L'espressione $\frac{N - N_v}{N}$ analoga alla corrispondente, che riguarda i volumi, il Pulfrich la designa col nome di contrazione del potere rifrangente.

Dalle esperienze eseguite il Pulfrich crede di potere venire alle seguenti conclusioni:

1° Che fra la contrazione del potere rifrangente e la contrazione di volume esiste un rapporto costante

$$(3) \qquad \frac{N - N_v}{N} = \alpha \frac{D - D_v}{D}$$

con un'approssimazione che basta per i risultati fino ad ora trovati.

2° Le due espressioni $\frac{D-D_v}{D}$ e $\frac{N-N_v}{N}$ hanno sempre gli stessi segni.

3° Che per le sostanze con debole dispersione la costante α non subisce cambiamento per qualsiasi riga dello spettro a cui si riferisce: mentre per le sostanze molto dispersive si ha un progressivo aumento o diminuzione dal rosso andando verso il bleu.

Ora l'espressione (3) si può anche scrivere

$$N(1-\alpha c) = N_v$$

od anche

$$\frac{N_v}{D} \cdot \frac{1-\alpha c}{1-c} (p_1 + p_2) = \frac{N_1}{d_1} p_1 + \frac{N_2}{d_2} p_2$$

la quale diventa identica alla equazione,

$$\frac{N}{D} (p_1 + p_2) = \frac{N_1}{d_1} p_1 + \frac{N_1}{d_2} p_2,$$

che esprime la regola dei miscugli quando $\alpha=1$ o $c=0$.

La regola dei miscugli si verificherà perciò esattamente solo quando queste condizioni sussisteranno: tenderà a verificarsi quanto più vicino a 0 sarà il valore di c, la contrazione dei volumi, o vicino ad 1 il valore α, cioè il rapporto tra la contrazione dei volumi e la contrazione del potere rifrangente.

In questo lavoro io mi son servito in generale di sostanze a indice molto elevato e di potere dispersivo molto forte, fatta eccezione dell'alcool etilico: di più scelsi sostanze e miscugli tali, che qualche volta avessero potere rifrangente specifico assai diverso e qualche volta invece vicinissimo, e ciò per ragioni che spiegherò a suo tempo.

Alcool etilico assoluto.

Questo prodotto venne disidratato prima per doppio trattamento con sodio e distillato due volte dopo tali trattamenti, poi messo a digerire sul solfato di rame anidro, finchè questo si manteneva completamente bianco, finalmente decantato e distillato nuovamente: esso bolliva a 78°,4 (termometro nel vapore) alla pressione di 764 mm.

Solfuro di carbonio.

Purificato col trattamento prima con sublimato corrosivo e poi colla calce bolliva a 46°,2 (termometro nel vapore) alla pressione di 762 mm.

Bromonaftalina.

Fu preparata da me per trattamento del bromo sulla naftalina in soluzione nel solfuro di carbonio. Bolliva a 285°-286° (temperatura corretta) alla pressione di mm. 758 (ridotta a 0°). Fu poi ridistillata a pressione ridotta per averla quasi incolora.

Anetolo.

Proveniva da Kahlbaum di Berlino e bolliva a 233°-234° (temperatura corretta) alla pressione di mm. 758 (ridotta a 0°).

Solfocianato di fenile.

Proveniva da Kahlbaum e di Berlino bolliva a 219°,3 (temperatura corretta) alla pressione di mm. 758,4 (ridotta a 0°).

Aldeide cinnamica.

Proveniva da Kahlbaum di Berlino e bolliva a 150°-152° a 30 mm. di pressione.

Joduro di metilene.

Proveniente da Kahlbaum e bolliva a 180°-182° alla pressione di mm. 758,6 (ridotta a 0°).

Per eseguire le mie esperienze mi sono servito di un buonissimo spettrometro di Hildebrand, che mi permetteva di fare direttamente delle misure di dieci secondi e con ripetute letture si poteva ottenere un'approssimazione di meno di cinque secondi e questo per quanto riguarda le misure degli indici. Per i pesi specifici poi mi son servito nel maggior numero dei casi di un picnometro della capacità di dieci centimetri cubi; in certi casi però, per controllo e quando potevo disporre di una certa quantità di liquido, mi servivo di un picnometro più grande della capacità di 20 cc.

Gli errori esperimentali che potevo commettere e che con questi mezzi non si possono evitare, si rendono evidente in tutte le tabelle allegate al lavoro ove risultano le differenze fra i valori trovati e quelli calcolati, che nel maggior numero dei casi diversificano di circa di 2 nella quarta decimale.

Per fare in modo che la temperatura fosse costante lasciavo il prisma ripieno e ben chiuso per cinque o sei ore sul tavolinetto dello spettrometro, dopo di avere antecedentemente misurato l'angolo del prisma: naturalmente avevo cura che la temperatura della stanza non variasse che di pochissimo.

Così per la determinazione dei pesi specifici lasciavo il picnometro, che portava una intiera gradazione sul collo, nel bagno di grande dimensione per più di mezz'ora, e una volta che il menisco fosse arrivato ad una data divisione, lo lasciavo per dieci minuti ancora per assicurarmi che il liquido interno era alla stessa temperatura del bagno.

Tanto per la determinazione degli indici quanto per la determinazione dei pesi specifici mi servii sempre di un unico termometro Baudin diviso in decimi di grado.

Ho pure misurata la dilatazione o contrazione di volume per molte mescolanze riferendomi ai pesi specifici a 25⁰ ed in altri casi a temperature più basse servendomi della seguente formola:

$$P_1\,\%\,\frac{1}{d_1} + P_2\,\%\,\frac{1}{d_2} = x100\,\frac{1}{D}$$

espressione, da cui mi risultava se vi era stata dilatazione o contrazione.

Nelle seguenti tavole sono riuniti prima di tutto i risultati delle esperienze relative alle mescolanze di alcool etilieo e di solfuro di carbonio a eguale temperatura e a temperatura diversa.

I numeri da me ottenuti mostrano come in questo caso la regola delle mescolanze non va nè per la formola n nè, tanto meno per la formola n^2, per la quale ottenni sempre dei valori negativi.

I valori della costante α del Pulfrich non differiscono di molto dall'unità e perciò la legge delle mescolanze si dovrebbe verificare almeno con molta approssimazione; ma invece le cose vanno molto diversamente.

Mi limito per ora ad osservare, che le enormi divergenze fra i percentuali veri e quelli calcolati sono in relazione con una differenza di una o due unità nei poteri rifrangenti specifici calcolati e quelli trovati e che le misure relative al solfuro di carbonio sono per la natura del liquido soggette a grandi cause d'errore.

Nel caso della mescolanza di alcool e bromonaftalina si ottengono dei risultati pressochè eguali a quelli ottenuti per l'alcool e solfuro di carbonio, solo che il valore α si avvicina molto più all' unità, mentre la regola dei miscugli non soddisfa affatto: in questo caso l' influenza degli errori esperimentali potrebbe farsi sentire moltissimo sul risultato finnle per il fatto, che i poteri rifrangenti specifici dei componenti la mescolanza sono assai vicini.

Per la mescolanza di aldeide cinnamica ed alcool etilico si ottengono dei risultati differenti; mentre la formula dei miscugli dà

dei valori di una certa approssimazione al vero, il valore di α differisce di più dell'unità.

Ho poi esaminato coppie di liquidi a indice di rifrazione molto elevato e a potere dispersivo molto forte, essendo uno di questi costantemente il solfuro di carbonio.

	% in peso dai componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diffa
Alcool etilico		1°,8	0,80513	1,86873	0,45798		
Mescolanza { alcool etilico . .	77,66	1°,8	0,87398	1,40602	0,46459	0,46691	+ 0,0
Mescolanza { solfuro di carbonio	22,34						
Solfuro di carbonio		1°,8	1,28859	1,64170	0,49798		

	% in peso dai componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diffa
Alcool		6°,8	0,80084	1,86658	0,45803		
Mescolanza { alcool etilico . .	23,50	6°,8	1,11895	1,54078	0,48541	0,48745	+ 0,0
Mescolanza { solfuro di carbonio	76,50						
Solfuro di carbonio		6°,4	1,28142	1.63789	0,49780		

	% in peso dai componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diffa
Alcool etilico		6°,8	0,80034	1,36658	0,45803		
Mescolanza { alcool etilico . .	76,59	7°,1	0,87133	1,40550	0,46538	0,46784	+ 0,0
Mescolanza { solfuro di carbonio	25,41						
Solfuro di carbonio		6°,4	1,28142	1,68789	0,49780		

... di carbonio.

$\frac{1}{...)d}$	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differenza	% dedotto coll'analisi ottica per la formula		$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{N - N_e}{N}$	a	Dilatazione
			n	n^2				
...7								$P\ \%\ \frac{1}{d} + P_1\ \%\ \frac{1}{d_1} = 113,79$
								$100\ \frac{1}{D} = 114,42$
			83,47	negativo				
...8	0,28009	— 0,00099			0,19790	0,24440	1,28	Dilatazione 0,63
			16,58	negativo				
9								
...27								$P\ \%\ \frac{1}{d} + P_1\ \%\ \frac{1}{d_1} = 89,09$
								$100\ \frac{1}{D} = 89,77$
			31,14	negativo				
...97	0,28028	— 0,00159			0,19460	0,28865	1,23	Dilatazione 0,68
			68,86	negativo				
2								
...27								$P\ \%\ \frac{1}{d} + P_1\ \%\ \frac{1}{d_1} = 113,97$
								$100\ \frac{1}{D} = 114,77$
			81,36	negativo				
...60	0,28030	— 0,0018			0,0714	0,0711	1,01	Dilatazione 0,80
			18,64	negativo				
2								

Bromonaf

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	D
Bromonaftalina		7°	1,49181	1,66356	0,44480		
Mescolanza: bromonaftalina. .	47,96						
Mescolanza		7°	1,08940	1,46738	0,44966	0,45116	+
Mescolanza: alcool etilico . .	52,04						
Alcool etilico		7°	0,80801	1,36699	0,45702		

Aldeide cin

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	D
Aldeide cinnamica		8°,1	1,08727	1,60025	0,55207		
Mescolanza: aldeide cinnamica	36,90						
Mescolanza		8°,2	0,89410	1,44078	0,49288	0,49198	—
Mescolanza: alcool etilico . .	63,10						
Alcool etilico		8°,1	0,80201	1,36630	0,45673		

ol etilico

$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differeoza	% dedotto coll'analisi ottica per la formula n	n^2	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{N-N_v}{N}$	α	Dilatazione o contrazione	
							$P\ \%_0 \frac{1}{d} + P_1\ \%_0 + \frac{1}{d_1}$	$=98,37$
		39,70	40,10				$100\ \frac{1}{D}$	$=96,21$
0,26470	— 0,00244			—0,10403	—9,10185	0,98	Contrazione	2,16
		60,21	59,90					

ol etilico.

$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differeoza	% dedotto coll'analisi ottica per la formula n	n^2	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{N-N_v}{N}$	α	Dilatazione o contrazione	
							$P\ \%_0 \frac{1}{d} + P_1\ \%_0 + \frac{1}{d_1}$	$=112,61$
		37,91	38,25				$100\ \frac{1}{D}$	$=111,84$
0,29250	— 0,00266			—0,05720	—0,09692	1,69	Contrazione	0,77
		62,09	61,25					

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	I
Solfocianato di fonile. . . .		6°,1	1,14614	1,65732	0,57351		
Mescolanza: solfoc.to di fenile	26,18						
Mescolanza		6°,1	1,24810	1,64397	0,51804	0,51761	—
Mescolanza: solfuro di carbonio	73,82						
Solfaro di carbonio		6°,1	1,28174	1,63804	0,49779		
Solfocianato di fenile . . .		25°,9	1,12694	1,64628	0,57349		
Mescolanza: solfoc.to di fenile	53,28						
Mescolanza		25°,8	1,18288	1,63704	0,53855	0,53776	—
Mescolanza: solfuro di carbonio	46,72						
Solfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62430	0,49702		
Solfocianato di fenile . . .		25°,9	1,12694	1,64628	0,57348		
Mescolanza: solfoc.to di fenile	67,36						
Mescolanza		25°,8	1,16534	1,64010	0,54928	0,54852	—
Mescolanza: solfuro di carbonio	32,64						
Solfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62430	0,49702		
Solfocianato di tenile . . .		25°,9	1,12694	2,64628	0,57348		
Mescolanza: solfoc.to di fenile	25,13						
Mescolanza		25°,6	1,21960	1,63030	0,51681	0,51623	—
Mescolanza: solfuro di carbonio	74,87						
Solfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62430	0,49702		

lfuro di carbonio.

… − 1 / … + 2)d	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differenza	% dedotto coll'analisi ottica per la formula n	n^2	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{N-N_v}{N}$	α	Dilatazione
2106								
			26,73	26,72				
9126	0,29105	0,00021			+0,0235	−0,0058	−0,25	−0,01
			73,27	73,28				
8041								
219								
•			54,32	54,30				
346	0,30304	−0,00042			−0,00731	+0,00273	−0,37	
			45,68	45,70				
120								
2219								
			68,35	68,31				
0920	0,30881	−0,00038			−0,02747	+0,00751	−0,33	
			31,65	31,69				
3120								
2220								
			25,88	25,95				
9104	0,29150	−0,00043			−0,02356	+0,00791	−0,34	
			74,12	74,05				
3120								

Aldeide cinnami

	°/₀ in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diffe
Aldeide cinnamica		8°,2	1,08727	1,60025	0,55207		
Mescolanza { aldeide cinnamica	26,41						
		8°,1	1,21729	1,62363	0,51231	0,51185	— 0,(
Mescolanza { solfuro di carbonio	73,59						
Solfuro di carbonio		8°,1	1,27996	1,63668	0,49742		
Aldeide cinnamica		20°,8	1,05181	1,62156	0,59094		
Mescolanza { aldeide cinnamica	22,54						
		26°,4	1,19409	1,61846	0,51777	0,51834	+ 0,(
Mescolanza { solfuro di carbonio	77,46						
Solfuro di carbonio		21°,2	1,26086	1,62690	0,49720		
Aldeide cinnamica. . , . .		20°,8	1,05181	1,62156	0,59094		
Mescolanza { aldeide cinnamica	47,17						
		21°,2	1,15359	1,62055	0,53793	0,53860	+ 0
Mescolanza { solfuro di carbonio	55,83						
Solfuro di carbonio		21°,2	1,26086	1,62690	0,49720		

Joduro di metil

	°/₀ in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diffe
Joduro di motilene		25°	3,30501	1,73732	0,22304		
Mescolanza { joduro di metilene	54,03						
		23°,5	1,90448	1,65718	0,34507	0,34901	+ 0,
Mescolanza { solfuro di carbonio	45,97						
Solfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62431	0,49702		

ro di carbonio

${}_{D}-1$ / $(\ldots+2)d$	$\frac{n^2_D-1}{(n^2_D+2)d}$ calcolato	Differenza	°/₀ in peso dedotto nell'analisi ottica per la formola n	n^2	$\frac{D-D_D}{D}$	$\frac{N-N_v}{N}$	α
31475							
			27,24	27,88			
28992	0,28941	—0,00051			—0,0594	+0,00755	—0,14
			72,76	72,12			
28032							
33464							
			23,13	23,90			
29359	0,29319	—0,0004			+0,03160	—0,00933	—0,29
			76,87	76,10			
28107							
33464							
			43,45	44,14			
30472	0,30473	+0,00001			+0,00239	—0,00593	2,07
			56,55	55,86			
28107							

ro di carbonio.

2169							
			55,35	55,06			
93187	0,19101	+0,00314			—0,19763	—0,03600	0,18
			44,65	44,94			
28120							

	% in pero dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diff
Bromonaftalina.		8°,1	1,49033	1,66312			
Mescolanza { bromonaftalina .	50,47						
Mescolanza		8°,1	1,37933	1,65099	0,47094	0,47094	—
Mescolanza { solfuro di carbonio	49,53						
Solfuro di carbonio		8°,1	1,27996	1,63668			

	% in pero dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diff
Bromonaftalina.		4°,9	1,47930	1,66292	0,44813		
Mescolanza { bromonaftalina .	40,77						
Mescolanza		4°,9	1,35983	1,65005	0,47804	0,47747	— 0
Mescolanza { solfuro di carbonio	59,23						
Solfuro di carbonio		4°,9	1,28368	1,63886	0,49768		

	% in pero dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Diff
Bromonaftalina		20°,1	1,48084	1,65773	0,44416		
Mescolanza { bromonaftalina .	59,34						
Mescolanza		20°	1,38698	1,64666	0,46624	0,46572	— 0,
Mescolanza { solfuro di carbonio	40,66						
Solfuro di carbonio		21°,2	1,26086	1,62690	0,49720		

uro di carbonio.

$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differenza	% dedotto coll'analisi ottica per la formola		$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{N - N_v}{N}$	α
			n	n^2			
,24863							
			48,52	49,12			
,26475	0,26432	—0,00043			—0,00423	+0,00168	—0,40
			51,48	50,88			
,28032							
),25042							
			39,64	40,28			
,26824	0,26809	0,00015			—0,01594	—0,00129	0,08
			60,36	59,72			
,28112							
),24862							
			58,38	59,05			
,29191	0,26181	—0,00010			0,01198	0,00672	0,56
			41,62	40,95			
,28107							

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Differe
netolo		24°,8	0,98524	1,55875	0,56711		
Mescolanza: anetolo	25,85						
Mescolanza		25°,2	1,16444	1,59998	0,51525	0,51514	— 0,00
Mescolanza: solfuro di carbonio	74,15						
olfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62430	0,49702		

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Differe
netolo		24°,8	0,98524	1,55075	0,56711		
Mescolanza: anetolo	43,39						
Mescolanza		25°,6	1,11285	1,58732	0,52776	0,52740	— 0,0
Mescolanza: solfuro di carbonio	56,61						
olfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62431	0,49702		

I

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Differe
netolo		20°,6	0,93086	1,36074	0,56592		
Mescolanza: anetolo	39,10						
Mescolanza		20°,9	1,13126	1,59321	0,52438	0,52406	— 0,00
Mescolanza: solfuro di carbonio	60,90						
lfuro di carbonio		21°,2	1,26086	1,62690	0,49720		

I

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Differe
etolo		24°,8	0,98524	1,55874	0,56711		
Mescolanza: anetolo	65,13						
Mescolanza		26°,3	1,05820	1,57444	0,54285	0,54127	— 0,00
Mescolanza: solfuro di carbonio	34,87						
lfuro di carbonio		24°,6	1,25609	1,62430	0,49702		

carbonio.

$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ (left part cut off)	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differenza	°/₀ dedotto ooll'analiai ottica qer la formola		$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{N-N_v}{N}$	α
			n	n^2			
,32759							
			25,72	27,14			
,29379	0,29319	—0,0006			0,03903	0,01407	0,35
			74,28	72,86			
),28120							
),32759							
			43,85	45,15			
,30214	0,30066	—0,00048			—0,00705	—0,00717	1,01
			56,15	54,85			
,28120							
,32669							
			39,55	40,68			
),29963	0,29890	—0,00073			0,00521	0,00104	0,20
			60,45	59,32			
),28107							
,32759							
			65,35	67,32			
0,32203	0,31040	—0,00163			0,05906	—0,02973	0,50
			34,65	82,68			
0,28120							

Da molte di queste esperienze appare, che in generale il valore di α non si avvicina mai all'unità, e tuttavia la formola delle mescolanze soddisfa discretamente bene, avendo ottenuto coi mezzi di cui disponeva, dei valori sufficientemente vicini ai veri.

Per quasi tutti questi liquidi e queste mescolanze, le differenze tra i poteri rifrangenti specifici sono abbastanza rilevanti e perciò gli errori esperimentali influiscono meno sui risultati finali.

Il valore di α è molto oscillante per le stesse coppie di liquidi e ciò deriva dal fatto, che qualora o gli indici di rifrazione o i pesi specifici sono assai vicini, differenze nella quarta decimale sono più che sufficienti per determinare in esso forti variazioni.

Se si prende in considerazione la tavola per l'aldeide cinnamica e solfuro di carbonio risulta chiaramente come si avvera questo fatto: gli indici di rifrazione dei componenti la mescolanza sono molto vicini e differenze assai piccole fra i valori calcolati e trovati esperimentalmente portano grandi differenze nel valore α.

Finalmente ho studiato mescolanze di liquidi e indice molto elevato e di potere dispersivo assai forte in cui nè l'uno nè l'altro dei componenti, fosse il solfuro di carbonio.

I dati ed i risultati delle mie esperienze si rendono evidenti nelle tavole che seguono:

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Dif
Anetolo		20°,6	0,99086	1,56074	0,56592		
Mescolanza { anetolo	55,19	21°,4	1,04620	1,59563	0,56933	0,56947	+ 9
Mescolanza { solfoc.to di fenile	44,81						
Solfocianato di fenile. . . .		21°,8	1,13123	1,64916	0,57385		

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Dif
Anetolo		24°,8	0,98524	1,53874	0,56711		
Mescolanza { anetolo	58,53	21 26°,2	1,03651	1,58993	0,56915	0,56975	0,
Mescolanza { solfoc.to di fenile	41.47						
Solfocianato di fenile. . . .		25°,9	1,12694	1,64628	0,57348		

Bromonaftal

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Dif
Bromonaftalina		20°,1	1,48084	1,65773	0,44416		
Mescolanza { bromonaftalina .	60,02	19°	1,31675	1,65384	0,49656	0,49600	— 0
Mescolanza { solfoc.to di fenile	39,98						
Solfocianato di fenile. . . .		21°,3	1,13123	1,64916	0,57385		

Aldeide

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Dif
Aldeide cinnamica.		20°,8	1,05181	1,62156	0,59094		
Mescolanza { aldeide cinnamica	44,87	20°,8	1,01974	1,58653	0,57518	0,57714	+ 0
Mescolanza { anetolo	55,13						
Anetolo		20°,6	0,99086	1,56094	0,56592		

	% in peso dei componenti la mescolanza	t	d_4^t	n_D	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d}$ calcolato	Dif
Aldeide cinnamica.		26°,7	1,04625	1,61776	0,59045		
Mescolanza { aldeide cinnamica	37,99	23°,4	1,01192	1,58653	0,57411	0,57597	+ 0,
Mescolanza { anetolo	62,01						
Anetolo		24°,8	0,98524	1,56094	0,56711		

di fenile.

$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)d}$ calcolato	Differenza	% dedotto coll'analisi ottica per la formola n	n^2	$\frac{D - D_r}{D}$	$\frac{N - N_r}{N}$	α
0,32669 0,32507 0,32210	0,32463	—0,00047	56,99 43,01	64,65 35,35	—0,01420	—0,01565	1,10
0,32759 ,32555 0,32219	0,32535	—0,0002	68,03 31,97	62,45 37,55	—0,01889	—0,02132	1,13

cianato di fenile.

,24862 ,27830 ,32210	0.27799	—0,00031	59,59 40.41	59,61 40,39	0,00819	—0,0006	0,78

o e anetolo

0,33464 ,32935 0,32669	0,33026	—0,00091	37,02 62,98	33,52 66,48	—0,00157	—0,00777	5,01
0,33476 0,32932 0,32759	0,33031	—0,00099	29,98 70 02	24,20 75,80	+0,00397	—0.01257	3,32

Anche da queste ultime esperienze risulta che la regola dei miscugli soddisfa assai bene quando nei rispettivi poteri rifrangenti della mescolanza e dei componenti la mescolanza le differenze sono rilevanti, mentre, quando sono piccoli, la regola stessa non va.

Il caso dell'anetolo e solfocianato di fenile mostra chiaramente come procedono le cose. In una determinazione si ottiene un valore nel percentuale vicino al vero, mentre in una seconda determinazione si ottengono dei valori, che si allontanano di molto. Ora per questo miscuglio il potere rifrangente dell'anetolo non differisce nemmeno di due nella terza decimale da quello del miscuglio; onde risulta, che un errore nella quarta decimale esercita già tanta influenza da avere dei risultati disparatissimi.

Ora lo stesso Landolt ammette, che, coi soliti mezzi esperimentali, un errore di due o tre unità nella terza decimale nel potere rifrangente specifico può entrare nel limite degli errori di osservazione, quindi non si può concludere altro, se non che in simili casi gli abituali mezzi di osservazione non sono di una finezza sufficiente per lo scopo di una esatta analisi ottica.

In tutte le tabelle ho messo sempre i valori trovati e calcolati e le differenze fra questi valori, e ciò per un doppio scopo; prima per mostrare in quali limiti d'errore abbia eseguite le mie esperienze, poi per mostrare come delle differenze assai piccole nei valori dei poteri rifrangenti specifici possono determinare divergenze enormi nei resultati finali.

Le conclusioni che si possono dedurre dalle mie esperienze mi sembra sieno queste:

Per tutte le coppie di liquidi in cui fra i poteri rifrangenti specifici dei componenti la mescolanza e il potere rifrangente specifico della mescolanza stessa, vi sono delle differenze abbastanza rilevanti, la regola dei miscugli soddisfa assai bene: quando invece queste differenze nei poteri rifrangenti specifici sono piccole, allora non si può dire in modo assoluto (servendosi dei soliti mezzi esperimentali) se questa regola soddisfi o no, giacchè si può incorrere in un errore di una sino a tre unità nella terza decimale, (così ammette anche il Professore Landolt); e quando i poteri rifrangenti specifici sono assai vicini, una differenza di una unità nella terza decimale determina già delle variazioni fortissime sui risultati finali; perciò non sarà possibile rispondere in questi essi, fintantochè

non si potrà disporre di mezzi, che permettono di avere con sicurezza la quinta decimale pei potori rifrangenti specifici.

Per ciò che riguarda le conclusioni tratta dal Pulfrich e dal Buchkremer [1] dai loro lavori, credo che si possa dire presso a poco lo stesso: i metodi esperimentali più in uso non sono di tale finezza da permettere di stabilire in gran numero di casi se realmente la quantità α sia costante, come il Pulfrich ammette a base dei suoi sviluppi: si vede in alcune delle mie esperienze che la quantità α non è affatto costante e pure la legge dei miscugli si verifica, anche si verifica essendo α differentissima dall'unità; mentre talvolta il contrario accade essendo α uguale o vicinissima all'unità.

In realtà io credo che anche ammettendo la verità dell' espressione

$$\frac{N-N_v}{N} = \alpha \frac{D-D_v}{D}$$

e

$$\frac{N}{D} \cdot \frac{1-\alpha c}{1-c} (p_1 + p_2) = \frac{N_1}{d_1} p_1 + \frac{N_2}{d_2} p_1$$

il fattore $\frac{1-\alpha c}{1-c}$ ha per solito un valore numerico così piccolo, che tutte le volte che ci sono forti differenze tra i poteri rifrangenti specifici dei liquidi e del m scuglio, la regola va e l'analisi ottica si può fare con esattezza o con sufficiente approssimazione, a seconda anche della natura delle sostanze: così se uno dei liquidi è molto volatile, molto dilatabile, sarà più facile commettere errori, e questo indipendentemente dai valori di α e di c; mentre in caso contrario, pure essendo $\frac{1-\alpha C}{1-C} = 1$ la regola non si verificherà, o si verificherà solo casualmente, per mancanza, come ho già ripetuto, di bastante esattezza nei metodi esperimentali.

Padova. Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1896.

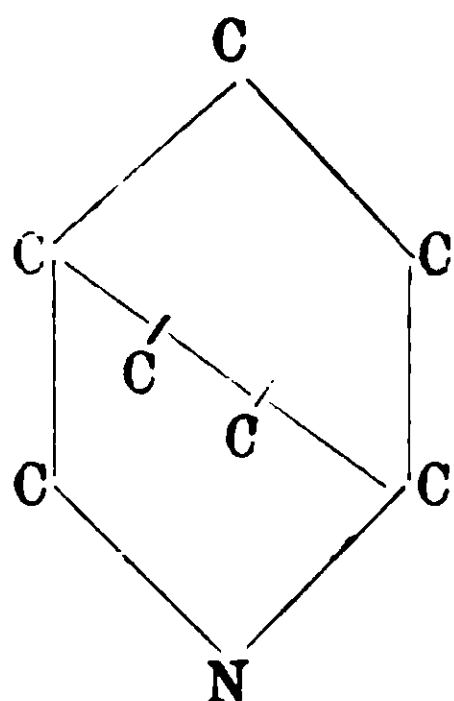
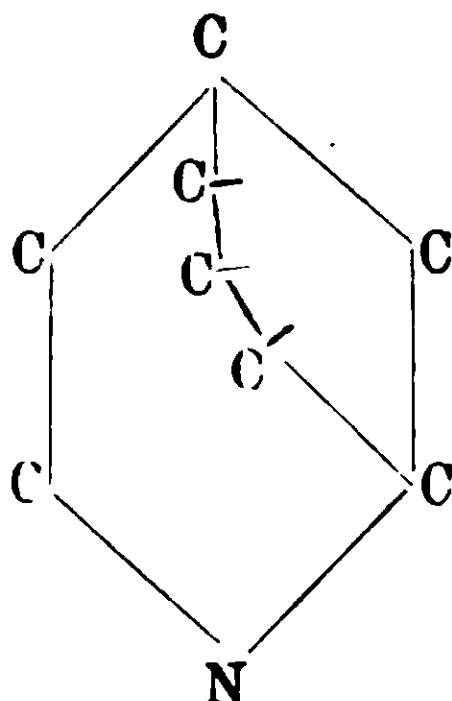
---

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd VI, pag. 161. Anno 1890.

Esperienze a determinare la costituzione della tropanina e della granatanina per via crioscopica;

nota di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 24 febbrajo 1897*).

In una serie di lavori pubblicati in questi due ultimi anni, Ciamician e Silber [1] hanno posto in rilievo la grande analogia che esiste fra gli alcaloidi del melagrano e quelli della serie tropinica: onde furono indotti ad ammettere vi sia fra essi anche somiglianza di struttura. I due schemi fondamentali che, secondo Merling, Ciamician e Silber, dovrebbero esistere in tutti i numerosi composti delle due serie, sarebbero i seguenti :

Schema delle basi tropiniche Schema delle basi granataniche

Il Prof. Ciamician mi ha incaricato di esaminare se, col mezzo di ben dirette determinazioni crioscopiche, si poteva trovare qualche fatto nuovo che portasse un contributo alla soluzione del problema che egli si è proposto.

Una simile ricerca non mi parve prematura, giacchè ormai con gran numero di esempi ho provato che l'analogia di costituzione fra un solvente e un corpo sciolto è uno dei primi fattori nell'indurre fra essi formazione di soluzione solida: dal che consegue quella caratteristica anomalia di comportamento crioscopico che trova la sua spiegazione nella teoria di van't Hoff.

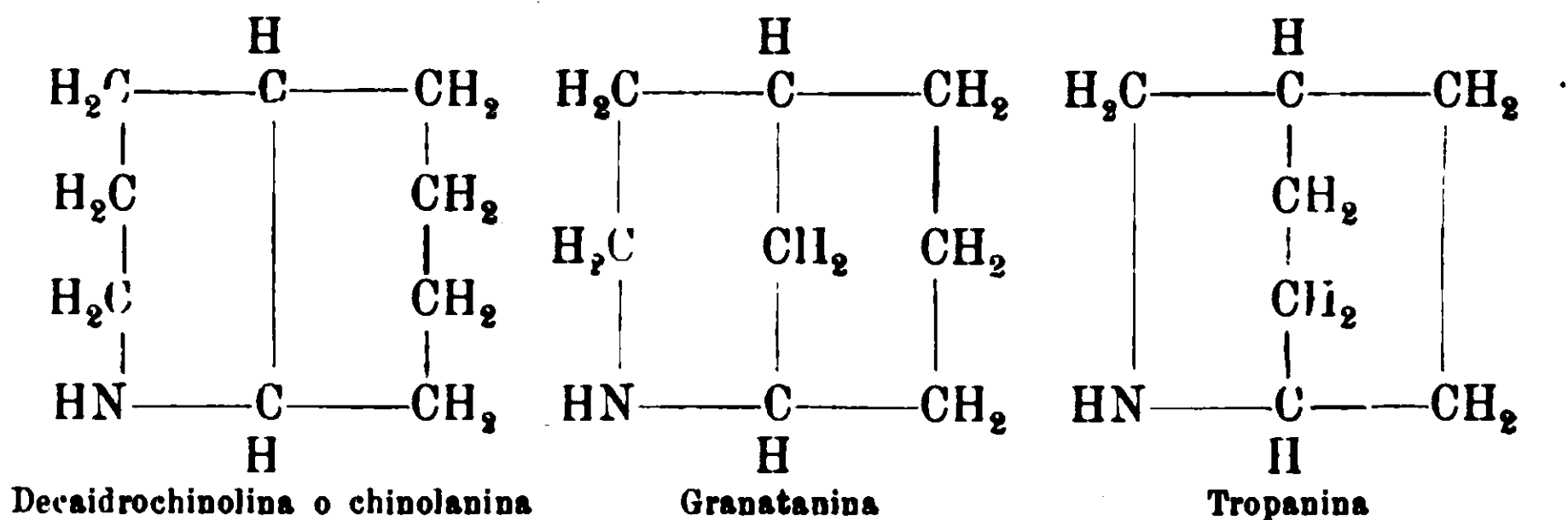
Anzi, come il Prof. Paternò [2] fin dal 1889 aveva saputo trar

[1] Gazz. chim. ital., vol. XXII, II, pag. 514; vol. XXIV, I, pag. 116 e II, pag. 350; vol. XXVI, II, pag. 141 e 160.

[2] Gazz. chim. XIX , pag. 674.

profitto dello speciale comportamento crioscopico degli acidi per dimostrare che l'acido deidroacetico non contiene carbossile, così da più di tre anni ([1]) ho proposto di contribuire alla ricerca della costituzione dei corpi organici mercè lo studio di quelle altre anomalie, indipendenti dalla funzione chimica, dovute alla cristallizzazione del corpo sciolto col solvente. E fin d'allora in fatti, nel comportamento crioscopico normale della nicotina e della metanicotina in difenile ho trovato un nuovo argomento per dimostrare che questi alcaloidi non possono essere dipiridili idrogenati.

Ora volendosi assoggettare ad uno studio analogo le basi tropiniche e granataniche, si scorge subito che la tropanina e la granatanina, basi completamente idrogenate e senza catene laterali, sono i due composti che debbono essere scelti come punto di partenza. Essi d'altra parte assomigliano moltissimo, per vari rispetti, alla decaidrochinolina di Bamberger e Langfeld ([2]); e le relazioni che passano fra i tre composti si scorgono meglio scrivendone le formole nel modo proposto da Ciamician e Silber

Decaidrochinolina o chinolanina Granatanina Tropanina

il quale è solo in apparenza diverso da quello comunemente usato.

Dai fatti fin qui scoperti si è indotti a ritenere, con quasi certezza, che la soluzione naftalica della decaidrochinolina dovrà congelare anormalmente. Ed infatti io ho trovato che i composti ciclici, completamente o parzialmente idrogenati, crioscopicamente mantengono le anomalie osservate in quei composti, pure ciclici, dai quali derivano per idrogenazione.

La pirrolina in soluzione benzolica è anormale quasi quanto il pirrolo, la piperidina lo è di più che non la piridina, il tetraidrocarbazolo sciolto in fenantrene ha comportamento analogo al carbazolo ([3]). Ora siccome la chinolina, l'isochinolina, la tetraidrochi-

([1]) Gazz. chim. XXIII, pag. 365.

([2]) Berichte, vol. XXIII, pag. 1145.

([3]) Gazz. chim. vol. XXIII, II, pag. 354.

nolina, presentano tutte, sciolte in naftalina, la tipica anomalia, così tutto fa credere che anche la decaidrochinolina seguirà una legge che, per quanto empirica, è ormai confortata da discreto numero di esperienze.

Ciò ammesso, era senza dubbio interessante studiare il comportamento crioscopico in naftalina delle altre due basi così simili alla decaidrochinolina anche nella costituzione, giacchè risultano tutte (supponendo vere le formolo di Merling, Ciamician e Silber) dalla coniugazione di due anelli esatomici fatta rispettivamente in posizione *orto*, *meta* e *para*.

È evidente, che dai risultati di tali esperienze, qualunque essi fossero, si potevano trarre argomenti in pro ed in contro delle vedute testè enunciate.

Perciò misi ogni cura per purificare la tropanina e la granatonina, ch'io ottenni seguendo esattamente il metodo di preparazione dato da Ciamician e Silber.

Le due basi libere sono alterabilissime, assorbono con straordinaria avidità l'acido carbonico e l'acqua, onde l'esecuzione delle misure crioscopiche presentava non poche difficoltà. Dopo molti tentativi ho trovato conveniente operare così:

Dai carbamati delle due basi, ripetutamente purificati mettevo in libertà gli alcaloidi e li estraevo con etere. Le soluzioni eteree, seccate su potassa fusa, concentrate a piccolo volume, erano introdotte in palloncino a distillazione frazionata e distillate in dresenza di potassa ed in corrente di idrogeno puro e secco.

Raccoglievo così. in apposito tubetto, la porzione di base che bolliva alla temperatura data dagli autori, e con tale porzione, mantenuta fusa nello stesso tubetto, scaldandola in bagno di glicerina e sempre in atmosfera di idrogeno, riempivo rapidamente un certo numero di bolle tarate identiche a quelle che servono per l'analisi elementare dei liquidi. Queste bolle, chiuse subito alla lampada e ripesate, venivano a tempo opportuno, introdotte nell'appacchio crioscopico ed ivi frantumate con l'agitatore. Noterò ancora che per evitare che nel tubo capillare delle bolle rimanesse sostanza, avevo scelto queste con tubo a diametro interno relativamente grande e di più, prima di introdurlo nell'apparecchio, avevo cura di tagliare con lima la parte superiore di questo tubicino, là dove non vi era sostanza.

L'apparecchio crioscopico era il solito da me adoperato per le esperienze in naftalina, costituito cioè da un tubo largo e robusto senza appendice laterale. Le determinazioni furono eseguite con la massima rapidità ed in corrente di idrogeno. Poscia ho sperimentato il comportamento crioscopico della granatanina in benzolo e della tropanina in difenile, servendomi di bolle che erano state riempite insieme alle prime e nelle identiche condizioni.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Granatanina. $C_8H_{15}N = 125$.

Solvente: *Naftalina*, depressione molecolare:

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,4413	0°,20	154,4
1,0713	0 ,51	147,0
2,0047	0 .985	143,0
3,9192	1 ,95	140,7

Solvente: *Benzolo*, depressione molecolare = 50.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,7939	0°,315	124,4
1,8450	0 ,72	128,1

Tropanina, $C_7H_{13}N = 111$.

Solvente: *Naftalina*, depressione molecolare = 70.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,3854	0°,20	134,9
0,559	0 ,31	126,2 [1]
1,3355	0 ,75	124,6
2,4674	1 ,41	122,5
4,4674	2 ,55	122,6

Solvente: *Difenile*, depressione molecolare = 80.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,7272	0°,525	110,8
1,7088	1 ,175	116,3
3,7388	2 ,505	119,4

L'anomalia della granatanina in naftalina è, come si vede, ben palese: si ha per questa soluzione l'ormai caratteristico diminuire dei pesi molecolari col crescere delle concentrazioni: fatto questo che costituisce una nuova prova dell'anomalia del congelamento e

[1] Questa determinazione, fu la prima che venne eseguita e con base forse non perfettamente pura.

che dimostra che la causa di essa va ricercata solo nella cristallizzazione di sostanza sciolta col solvente.

Invece, in soluzione benzolica, si ottengono numeri normali che crescono con l'aumentare della concentrazione. Ciò fa risaltare viemmeglio l'anomalia della soluzione naftalica, e prova d'altra parte che operando nel modo da me seguito si ottiene realmente la granatanina pura ed esente di acido carbonico e di umidità.

Parimenti anche la tropanina in soluzione naftalica è anormale, e l'anomalia si esplica nel solito modo, benchè in grado minore. Ma pure essa risulta provata all'evidenza, quando si confrontino i numeri trovati in naftalina con quelli ottenuti in difenile.

Io, anzi, dò una speciale importanza alle determinazioni fatte in questo solvente che fu scelto ad arte, perchè ha punto di fusione poco diverso da quello della naftalina e perchè esso pure sublima. Le condizioni delle esperienze vengono così ad essere quasi identiche ed esse si possono confrontare con maggior sicurezza.

Tale prova di confronto impedisce per esempio di attribuire l'anomalia della tropanina alla volatilità della base facilitata dal passaggio della correnle di idrogeno: se ciò fosse, il fenomeno si sarebbe ripetuto anche in soluzione di difenile.

Avrei voluto sperimentare in questo solvente anche la granatanina, ma il materiale mi fece difetto: per la stessa ragione non ho potuto sperimentare con altri solventi, uè eseguire lunghe serie di determinazioni, fino a concentrazioni elevate. Queste, del resto, non avrebbero avuto per me nossun interesse e d'altra parte sarebbero state poco attendibili, giacchè dopo quattro o cinque determinazioni le basi si alterano e le soluzioni si colorano lentamente.

Mi duole pure non aver potuto sperimentare con la decaidrochinolina, ch'io non potuto procurarmi. Questa base sarà molto probabilmente ancora più anormale delle altre due; giacchè dalla decaidrochinolina alla tropanina l'analogia di costituzione con la naftalina decresce gradatamente.

Con le esperienze descritte in questa Nota credo di aver provato, in modo non dubbio, che la granatanina e la tropanina in naftalina congelano anormalmente per effetto di separazione di soluzione solida.

Questo interessante comportamento mi sembra costituire una nuova, significante prova dell'esattezza delle formolo genialmente proposte dal Merling per le basi tropiniche e felicemente estese da Ciamician e Silber a quelle granataniche: e mi sembra inoltre che il concetto ch'io bo espresso in un precedente lavoro, già citato, abbia avuto per la prima volta un'applicazione positiva.

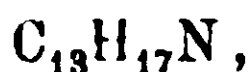
Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1896.

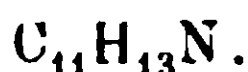
Intorno all' azione del joduro di etile sull'α-metilindolo (metilchetolo);

memoria G. CIAMICIAN e G. PLANCHER [1].

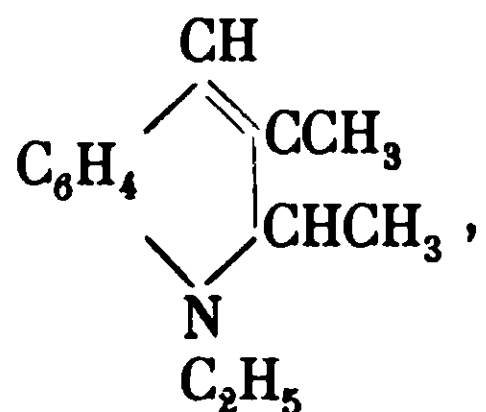
(Giunta il 20 gennajo 1897).

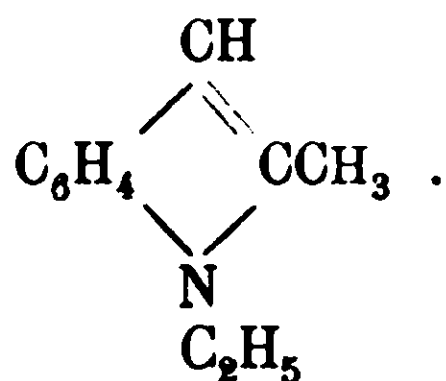
E. Fischer e Steche [2] hanno dimostrato che facendo agire il joduro di etile sull'α-metilindo, si forma oltre ad una base, della composizione

$$C_{13}H_{17}N ,$$

anche un derivato indolico della formola

$$C_{11}H_{13}N .$$

In questo caso dunque l'indolo non si converte intieramente in composto chinolinico, mentre invece col joduro metilico quest'ultima trasformazione è più completa.

Per analogia col prodotto ottenuto col joduro metilico, questi autori assegnarono alla base la seguente costituzione :

```
          CH
         /  \\
        /    CCH3
    C6H4     |
        \    CHCH3 ,
         \  /
          N
          C2H5
```

ammettendo che il composto indolico, da cui essa deriva, ma che in parte non viene ulteriormente trasformato, abbia la costituzione:

```
          CH
         /  \\
    C6H4     CCH3 .
         \  /
          N
          C2H5
```

[1] Presentata alla R. Accademia di Bologna il 15 novembre 1896.

[2] Liebig's Annalen der Chemie, **242**, pag. 359.

La composizione della base venne confermata da quella di un jodometilato, che fonde a 189° ed a cui spetta la formola

$$C_{14}H_{19}N \, . \, HJ \, .$$

Per studiare il comportamento di questa base etilata e compararlo con quella che si ottiene col joduro metilico uno di noi incominciò già nello scorso anno assieme al dottor Boeris ([1]) una ricerca che però in principio presentava delle difficoltà impreve- dute. La ragione di tali difficoltà, risiede nel fatto che la reazione fra il metilchetolo ed il joduro etilico è più complicata e che la base della formola $C_{13}H_{17}N$ non è terziaria ma bensì secondaria.

Facendo agire sul prodotto basico della reazione, l'anidride acetica e l'acetato sodico, si ottiene un composto acetilico solido, fusibile a 116-117°, ed uno liquido. Il primo non corrisponde però per la sua composizione alla base $C_{13}H_{17}N$ ma bensì all' omologo superiore :

$$C_{15}H_{21}N \, ,$$

ed ha i caratteri di un composto chetonico. Il secondo invece si comporta come un derivato acetilico di base secondaria, essendo saponificabile dagli alcali, e corrisponde, come s'è visto in seguito, alla base $C_{13}H_{17}N$.

In questo modo s' è potuto scoprire che il joduro etilico reagendo sul metilchetolo, oltre a composti indolici etilati, ingenera due alcaloidi : uno terziario della formola :

$$C_{13}H_{16}NC_2H_5$$

e l'altro secondario della formola

$$C_{13}H_{16}NH \, ,$$

([1]) Siccome il dottor Boeris in principio di quest' anno (1896) dovette abbandonare il mio laboratorio, il lavoro venne da me proseguito assieme al dottor Plancher. Siccome poi la ricerca (che ancora non è compiuta) per le difficoltà che si sono incontrate cammin facendo, non ha potuto svolgersi secondo un piano prestabilito, così le esperienze eseguite dai miei due collaboratori si compenetrano in guisa che è difficile mettere in giusta evidenza la parte che spetta all'uno e quella che è dovuta all'altro. Ad eliminare fino ad un certo punto questo inconveniente tendono i nomi aggiunti ai titoli dei singoli capitoli.

G. Ciamician.

che è quello descritto da E. Fischer e Steche. La separazione di queste due basi venne effettuata, come si vedrà, appunto mediante l'azione dell'anidride acetica.

I. Azione del joduro etilico sul metilchetolo.

(Boeris, Plancher).

Per preparare una quantità notevole di materia prima, la reazione venne eseguita in un autoclave, perchè operando in tubi di vetro si va incontro ad una serie di ben noti inconvenienti. 50 gr. di metilchetolo, 50 gr. di alcool etilico assoluto e 125 gr. di joduro etilico vennero scaldati in un autoclave per 15 ore a 95-98°. La durata del riscaldamento influisce sul rapporto fra la parte basica e la parte indolica del prodotto della reazione; scaldando per es. 7 ore soltanto si ottiene una maggiore quantità di indolo, etilato; il rapporto fra le due basi sembra invece rimanere invariato.

Aprendo l'autoclave, il prodotto della reazione si presenta in forma di un liquido bruno siropposo in cui non si avverte la presenza di cristalli. Prima di procedere alla separazione della parte basica dalla indolica, conviene purificare il miscuglio greggio mediante una distillazione nel vuoto. A questo scopo si elimina anzitutto l'eccesso di joduro alcoolico, assieme all'alcool ed all'etere formatosi nella reazione, distillando a b. m. in un pallone, in cui si trasporta il contenuto dell'autoclave con l'ajuto di alcool. Il residuo viene indi trattato con potassa, per mettere gli alcaloidi in libertà dai rispettivi jodidrati formatisi nella reazione, ed estratto con etere. La soluzione eterea, seccata sulla potassa fusa, liberata dal solvente, viene distillata a pressione ridotta. A 22 mm. passa fra 137-165° un olio giallo di odore canforico, che all'aria arrossa prontamente (55 gr.).

Per separare gli indoli dalle basi si tratta il distillato con acido cloridrico al 5 per cento, in cui la maggior parte del prodotto si scioglie. Gli indoli vengono eliminati per estrazione con etere. Dal liquido acido si mettono nuovamente le basi in libertà, che, separate dalla soluzione alcalina e seccata sulla potassa, distillano alla pressione di 22 mm. fra 133 e 140°.

La parte insolubile nell'acido cloridrico è formata, come s'è detto, dai derivati etilati del metilchetolo. Se nella reazione primitiva si prolunga il riscaldamento per 15 ore, la quantità di indoli è scarsa; da 50 gr. di metilchetolo se ne ottennero solamente circa 6 gr.— Se invece si interrompe la reazione dopo 7 ore, si ottiene una maggiore quantità di prodotto indolieo; da 50 gr. di metilchetolo, si ebbero, in preparazione, 33 gr. di base e 17 gr. di indoli. Questi passarono a 24 mm. di pressione fra 165 e 185°. Sottoposti a distillazione frazionata si raccolse a 12 mm. una porzione, che bolliva a 156–158°.

Questa dette all' analisi numeri, che concordano colla formola di E. Fischer e Steche

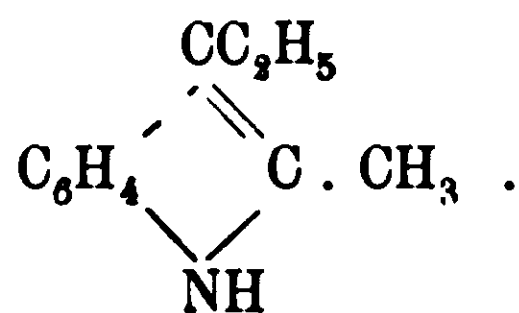
$$C_{11}H_{13}N .$$

0,2208 gr. di sostanza dettero 16,8 cc. di azoto, misurati a 15° e 753 mm. di pressione.

Su 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}N$
N	8,90	8,80

Questi numeri non meritano però grande fiducia, perchè, come s'è detto, la parte indolica non ha un punto di ebollizione costante e sarà, probabilmente, come quella basica, un miscuglio di vari prodotti. In esso però sarà probabilmente contenuto l' indolo secondario :

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CC_2H_5 \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} \!\!\!\!\! \;\; C . CH_3 \; .$$

Ci riserbiamo lo studio ulteriore di questi corpi.

II. Azione dell'anidride acetica sul miscuglio delle due basi.

(Boeris, Plancher).

Come s'è detto più sopra, il miscuglio basico, ottenuto dal metilchetolo, dà per azione dell'anidride acetica ed acetato sodico un

prodotto che in parte si solidifica. La parte solida è un composto chetonico, che somiglia ai chetoindoli e chetopirroli e corrisponde ad una base della formola $C_{15}H_{21}N$, la parte oleosa invece è saponificabile dagli alcali ed è il derivato immino-acetilico dell'altra base, $C_{13}H_{17}N$, che venne descritta da E. Fischer e Steche. Prevedendo questo noi abbiamo supposto che separando i due composti acetilici si potesse poi da questi arrivare alle due basi ed ottenerle così allo stato di perfetta purezza. Ciò si può realmente eseguire, e perciò abbiamo preparato i due prodotti in grande quantità.

50 gr. del miscuglio di basi addizionate di 300 gr. di anidride acetica e 80 gr. di acetato sodico fuso di recente, vennero riscaldati per 3 ore a ricadere in corrente di anidride carbonica, mantenendo il liquido in ebollizione lenta. Dal prodotto, fortemente colorato in rosso, si elimina l'eccesso di anidride distillando nel vuoto a b. m. e si tratta indi il residuo con carbonato sodico. L'etere estrae dalla massa il miscuglio dei due derivati acetilici, che, dopo eliminato il solvente, si presenta in forma di un olio rosso, da cui vanno lentamente depositandosi dei cristalli. Senza badare a questi, è conveniente distillare frazionatamente il tutto a pressione ridotta. A 25 mm. vennero raccolte due frazioni; la prima fra 170 e 194^0 e la seconda fra 194 e 210^0.

Quest'ultima si solidifica tosto quasi completamente, la prima invece dà soltanto nel miscuglio frigorifero un piccolo deposito di cristalli, che vengono separati filtrando alla pompa, mentre la parte maggiore rimane liquida.

a) *Derivato acetilico della base terziaria* $C_{15}H_{21}N$.

(Boeris).

La massa solida così ottenuta può essere facilmente purificata mediante l'etere petrolio. Da questo solvente si ottengono grossi cristalli, molto rifrangenti, che fondono a $116-117^0$.

All'analisi si ottennero numeri, che, come s'è detto, non corrispondono a quelli di un derivato acetilico dalla base analizzata da E. Fischer e Steche, ma bensì alla formola:

$$C_{13}H_{15}(C_2H_3O)NC_2H_5.$$

I. 0,2236 gr. di sostanza dettero 0,6476 gr. di CO_2 e 0,1826 gr. di H_2O.

II. 0,2664 gr. di sostanza dettero 0,7726 gr. di CO_2 e 0,2160 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per		
	I.	II.	$C_{17}H_{23}NO$	e	$C_{15}H_{19}NO$
C	78,98	79,09	79,37		78,70
H	9,22	9,01	8,95		8,30

Il dottor Boeris ha fatto inoltre lo studio cristallografico di questo corpo di cui qui seguono i risultati. I cristalli furono ottenuti dall'etere acetico per lento svaporamento del solvente.

Sistema cristallino : triclino :

$$a : b : c = 1,46532 : 1 : 1,60701$$

$$\alpha = 84^0,49' \, ^1/_2$$
$$\beta = 100^0,4'$$
$$\gamma = 86^0,24'$$

Forme osservate :

$\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}12\}$, $\{\bar{1}01\}$.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(001) : (100)	79°,21'—79°,41'	79°,32'	*	7
(001) : (011)	61 ,49 —62 ,12	62 , 3	*	5
(001) : ($\bar{1}$01)	53 ,25 —53 ,39	53 ,20	*	9
(011) : (110)	43 , 8 —43 ,32	43 ,14	*	7
(011) : ($\bar{1}$01)	70 ,44 —71 ,23	71 , 4	*	7
(100) : (110)	58 ,10 —58 ,48	58 ,35	58°,32'	8
(110) : ($\bar{1}$10)	68 ,40 —69 ,33	69 , 5	69 ,10	9
(100) : (1$\bar{1}$0)	51 ,56 —52 ,33	52 ,22	52 ,18	9

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(100) : (101)	37°,17'—37°,46'	37°,31'	37°,37'	9
(101) : (001)	41 ,46 —42 ,14	42 , 1	41 ,55	8
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}00)$	46 ,59 —47 ,10	47 , 0	47 , 8	11
(101) : (011)	71 ,38 —71 ,46	71 ,41	71 ,50	4
(011) : $(\bar{1}10)$	49 ,44 —50 ,14	50 , 0	50 , 2	7
(001) : $(\bar{1}12)$	—	50 , 2	50 ,11	1
(001) : $(1\bar{1}0)$	79 ,39 —79 ,52	79 ,44	79 ,33	4
(101) : $(1\bar{1}0)$	58 ,10 —58 ,23	58 ,19	58 , 8	4
$(\bar{1}12)$: $(\bar{1}10)$	—	50 , 5	50 ,16	1
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}12)$	41 ,20 —41 ,39	41 ,29	41 ,19	4
$(\bar{1}12)$: (011)	29 ,24 —29 ,41	29 ,34	29 ,45	5
(101) : (110)	68 ,14 —68 ,42	68 ,23	68 ,30	7
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}10)$	68 ,24 —68 ,39	68 ,25	68 ,40	9
(100) : (011)	88 , 1 —88 , 5	88 , 3	88 ,15	2
(001) : (110)	88 ,41 —89 ,14	89 , 0	88 ,54	6
$(\bar{1}00)$: $(\bar{1}12)$	70 ,21 —70 ,26	70 ,23	70 ,23 $^1/_2$	2
(101) : $(\bar{1}12)$	80 , 2 —80 ,10	80 , 6	80 ,14	2
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$	65 ,35 —66 ,18	65 ,51	65 ,42	7

I cristalli sono in parte alquanto schiacciati secondo $\{100\}$ (fig. 1), e in parte secondo $\{101\}$. La $\{\bar{1}12\}$ non è presente in tutti e le sue facce insieme a quelle della $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ sono sempre subordinate.

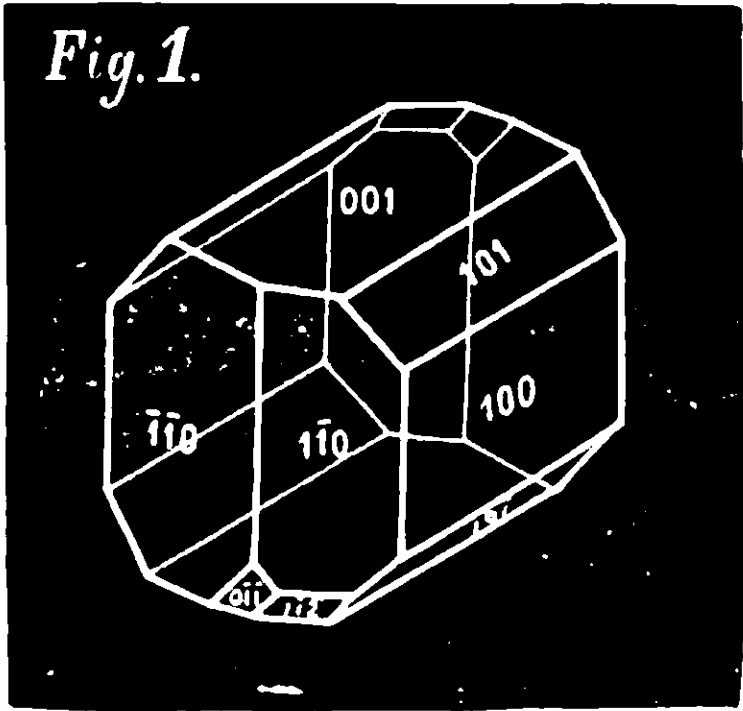



Fig. 1.

Sfaldatura secondo $\{100\}$.

La suddetta formola venne confermata dall'analisi del *cloroplatinato*, $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$. Il composto acetilico ha deboli proprietà basiche e si scioglie negli acidi non troppo diluiti. Trattando la sua soluzione clo-

ridrica con cloruro platinico si ottiene un precipitato cristallino di un colore giallo pallido. Esso si scompone verso i 200°; non si può farlo cristallizzare dall'acqua perchè si altera.

Il sale lavato e seccato nel vuoto dette all'analisi i seguenti numeri [1]:

I. 0,2430 gr. di sostanza dettero 0,3967 gr. di CO_2 e 0,1252 gr. di H_2O.

II. 0,2479 gr. di sostanza dettero 0,4002 gr. di CO_2 e 0,1230 gr. di H_2O.

III. 0,3126 gr. di sostanza dettero 0,0666 gr. di Pt.

IV. 0,2853 gr. di sostanza dettero 0,0608 gr. di Pt.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C	44,52	44,03	—	—	44,20
H	5,31	5,51	—	—	5,20
Pt	—	—	21,30	21,31	21,06

b) *Derivato acetilico della base secondaria* $C_{13}H_{17}N$.

(Plancher).

La parte liquida, che si ottiene per trattamento del miscuglio delle due basi con anidride acetica ed acetato sodico, non è, per la sua natura stessa, di così facile purificazione come la parte solida. Anche dopo avere separato, mediante raffreddamento, il più che fosse possibile la parte cristallina, il prodotto evidentemente ne conteneva ancora, ma esso servì ciò nonostante, per preparare la base secondaria allo stato di perfetta purezza, come si vedrà in seguito.

III. Ulteriori tentativi diretti a separare le due basi.

(Plancher).

Trattandosi di un miscuglio di una base secondaria e di una terziaria, abbiamo tentato di operare la separazione mediante l'i-

[1] Le analisi I, III e II, IV vennero fatte con preparati diversi.

socianato di fenile senza ottenere buoni risultati perchè, come si vedrà in seguito, la base secondaria reagisce a stento coll'isocianato.

Del pari poco conveniente riescì il tentativo di ottenere una più facile separazione mediante il derivato benzoilico. Noi speravamo che trattando, col metodo di Baumanu, a *freddo* il miscuglio delle due basi con cloruro benzoilico in presenza di soda caustica, la base terziaria rimanesse inalterata e si ottenesse soltanto il composto benzoilico della base secondaria. Invece, come si vedrà più avanti, anche la base terziaria prende parte alla reazione e il metodo non offre però nessun vantaggio su quello dell'anidride acetica.

Arrivati a questo punto si trattava, come si vede, di scomporre in modo conveniente i due derivati acetilici e di studiare le due basi relative. Di ciò trattano i seguenti capitoli.

IV. La base secondaria $C_{13}H_{17}NH$.

S'è già detto più avanti che il derivato acetilico liquido, ottenuto dal miscuglio delle due basi, si comporta con gli alcali come un vero composto acetilico di un'ammina secondaria. Esso è saponificabile dagli alcali caustici. E però sarebbe stato oltremodo facile ottenere la corrispondente immina, se avessimo avuto puro il relativo derivato acetilico. Invece, come s'è pure già detto, questo non era il caso nostro, perchè il prodotto di cui disponevamo conteneva ancora notevoli quantità dell'altra sostanza. Prima di procedere oltre ci siamo assicurati che il composto acetilico solido non veniva intaccato nè dagli alcali acquosi, uè alcoolici, per cui, trattando un miscuglio dei due corpi. con prevalenza di quello scomponibile dagli alcali, con potassa, era da aspettarsi un prodotto in cui sarebbe prevalsa la base secondaria, che, essendo molto più volatile del composto acetilico chetonico, facilmente si sarebbe potuto purificare per distillazione frazionata. Così è realmente avvenuto, senonchè la base in tal guisa preparata non potè essere ottenuta perfettamente pura, che per trasformazione nel suo picrato.

a) *Preparazione dal suo derivato acetilico e sue proprietà.*

(Plancher).

Siccome la saponificazione del composto acetilico $C_{13}H_{16}NC_2H_3O$, colla potassa acquosa avviene stentatamente, così abbiamo impiegato la potassa alcoolica. 10 gr. di prodotto furono bolliti con 70 cc. di potassa alcoolica al 20 per cento per circa tre ore a ricadere. La reazione ad un dato momento si fa assai viva, ma pure è conveniente prolungare il riscaldamento durante il tempo indicato. Il liquido alcalino venne in seguito sottoposto alla distillazione con vapore acqueo. L'alcool acquoso, che passa in principio, fu acidificato con acido cloridrico e distillato nuovamente; il residuo, alcalinizzato, viene riunito nuovamente al prodotto principale e la distillazione prolungata fino che le goccie di base, che si raccolgono nel distillato, restano limpide. Quando quest'ultimo accenna a farsi lattiginoso e gialliccio è conveniente sospendere l'operazione, perchè ora incomincerebbe a passare il derivato acetilico solido, che è pure, pur troppo, volatile col vapor acqueo. Così facendo questo rimane invece indietro nel pallone, e può essere ricuperato per estrazione con etere.

Lo strato oleoso, che galleggia sul distillato, è un liquido appena colorato in giallo, che all'aria *non arrossa* e che ha un odore rinfrescante canforico. Esso venne estratto con etere, seccato sulla potassa fusa e distillato nel vuoto. A 25 mm. di pressione tutto il prodotto passa a 135-140°. Se la distillazione con vapore acqueo non fu interrotta a tempo, la temperatura si eleva rapidamente fino verso i 180°.

Come si vede dal punto di ebollizione, la base così ottenuta non era perfettamente pura e non lo poteva essere, se si pone mente che, pel modo come venne condotta sin qui la sua proparazione, tutte le impurezze formatesi durante la serie di operazioni a partire dal metilchetolo, dovevano necessariamente accumularsi nel composto acetilico liquido e passare quindi nella base da esso derivante.

Ma ad ottenere puro l'alcaloide in parola serve assai bene il suo bellissimo picrato. Trattando una soluzione della base in alcool metilico con una soluzione metilica di acido picrico satura a freddo,

si ottiene dopo avere bollito per un istante le soluzioni mescolate, per raffreddamento, un abbondante precipitato giallo, che cristallizzato dall'alcool metilico bollente, si separa in aghi gialli, setacei, che fondono a 189-190°. Lo stesso sale si ottiene anche trattando la base in soluzione cloridrica, con acido picrico acquoso.

La sua composizione corrisponde alla formola :

$$C_{13}H_{17}N \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH \,.$$

0,2341 gr. di prodotto dettero 0,4723 gr. di CO_2 e 0,1080 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{20}N_4O_7$
C	55,02	54,80
H	5,12	4,80

Con ciò è dimostrato che alla base in parola spetta realmente la formola suindicata.

Nei liquidi alcoolici, che restano indietro nella purificazione del picrato ora descritto, oltre a questo si trovano disciolti altri picrati più fusibili (135-140°) che non si poterono ottenere allo stato di sufficiente purezza.

Del picrato analizzato venne posta nuovamente la base in libertà; essa bolle a 24 mm. di pressione a 139-140°. Questo alcaloide, che prevale nel miscuglio delle basi che si ottengono dal metilchetolo per azione del joduro etilico, e che evidentemente perciò era quasi esclusivamente contenuto nel prodotto analizzato da E. Fischer e Steche, ha un comportamento singolare per cui esso si distingue dalle basi ottenute dagli indoli per azione dei joduri alcoolici. Però qui è necessario avvertire subito, che queste proprietà, per cui l'alcaloide in parola differisce dagli altri coi quali ha comune l'origine, sono dovute forse all'essere esso base secondaria, perchè questa è la prima base ottenuta dagli indoli in quantità considerevole [1], di cui si sa con certezza che non ha impe-

[1] Di basi secondarie coll' immino libero di questa serie non ci sarebbe che quella ottenuta da Fischer e Stecbe (L. Annalen der Chemie 242, 358), come prodotto secondario dell'azione del joduro di metilo sul metilchetolo, e probabilmente l'alcaloide derivante del *dimetilnaftindolo* col joduro di metile (Ibid. 365), su cui ci riserbiamo di fàre uno studio ulteriore.

gnato l'immino con un radicale alcoolico. Come s'è accennato più avanti, l'alcaloide che qui descriviamo, non ha la proprietà di arrossare all'aria, comune a tutte le basi terziarie derivanti dagli indoli, ha inoltre un odore simile a quello della canfora, che ugualmente lo distingue dalle basi terziarie. Esso è stabilissimo e resiste a freddo al permanganato in soluzione alcoolica e solforica e così pure all'acido cromico.

Si direbbe che esso non abbia nulla in comune con l'altra base, che, contemporaneamente si forma del metilchetolo, ma invece il rapporto indicato dalle due formole:

$$C_{13}H_{16}NH \quad e \quad C_{13}H_{16}NC_2H_5 ,$$

corrisponde realmente alle relazioni che passano fra le due sostanze, poichè, come si vedra in seguito, trattando la prima con joduro di etile si ottiene realmente il jodidrato della seconda. Tuttavia con ciò non vogliamo affermare che la costituzione delle due basi sia proprio quella che le due formole farebbero prevedere, perchè la natura secondaria della prima non può dirsi ancora del tutto accertata.

Con l'acido nitroso la base in questione dà uu prodotto, che non abbiamo ancora studiato, ma che non sembra essere una vera nitrosammina; del pari incerta riuscì l'azione dell'isocianato di fenile, mentre quest'ultimo reattivo serve d'ordinario così bene per riconoscere l'idrogeno imminico. Il problema, come si vede, non è ancora risoluto e gli ulteriori studi speriamo non tarderanno a dare i necessari schiarimenti in proposito.

b) *Derivati immediati della base* $C_{13}H_{17}N$.

(Plancher).

Dei sali non abbiamo studiato in modo esauriente che il picrato, il quale, come s'è visto, servì per la purificazione dell'alcaloide.

Il *cloridrato* è deliquescente e non venne ottenuto secco e cristallino che per riscaldamento a 150° in corrente d'idrogeno.

Il *benzoilderivato*, $C_{13}H_{16}N . COC_6H_5$, si ottiene facilmente agitando l'alcaloide (3 gr.) con cloruro di benzoile (10 gr.) in presenza di soda caustica al 20 per cento (50 gr.). Alla fine dell'operazione

il liquido è cosparso di cristalli e croste cristalline impregnate di materia oleosa, probabilmente dello stesso prodotto non ancora solidificato. Senza attendere la completa cristallizzazione di questo, si estrae un etere e si ottiene un olio assai denso, che soffregando non tarda a solidificarsi. Cristallizzato dall' etere petrolico, in cui non è molto solubile, si separa in grossi cristalli, che fondono a 74-75°.

L' analisi dette numeri, che corrispondono alla formola suindicata.

0,2565 gr. di sostanza dettero 0,7760 gr. di CO_2 e 0,1717 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{21}NO$
C	82,15	82,47
H	7,44	7,24

Il derivato benzoilico è solubile negli acidi concentrati. Bollendolo con potassa alcoolica al 20 per cento, si riottiene la base primitiva.

Assai interessante è il comportamento della base coi joduri alcoolici. Con joduro di metile si forma un jodometilato, o meglio il jodidrato della base metilata terziaria corrispondente

$$C_{13}H_{16}NCH_3 \,.\, HJ\,,$$

che fonde a 189° e che fu ottenuto già da Fischer e Steche. Con joduro etilico si produce il jodoetilato, che è identico al jodidrato della base terziaria, che si forma dal metilchetolo assieme alla base che stiamo descrivendo. Esso fonde a 145-146° ed ha la composizione

$$C_{13}H_{16}NC_2H_5 \,.\, HJ.$$

Il *jodidrato della base metilata*, $C_{13}H_{16}NCH_3 \,.\, HJ$, è stato studiato dal dottor Boeris, che lo ottenne, come E. Fischer e Steche, dal miscuglio greggio delle due basi. Lo si può preparare scaldando io tubo chiuso a 100° oppure, più semplicemente, per digestione a ricadere a m. b.

Cristallizzato dall'alcool si deposita facilmente in grossi cristalli di abito tetraedrico con faccie a tremia, che fondono a 189°.

All' analisi si ebbero numeri conformi a quelli richiesti dalla formola suindicata.

0,2191 gr. di sostanza dettero 0,4122 gr. di CO_2 e 0,1268 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{20}NJ$
C	51,30	51,06
H	6,43	6,08

Il dottor Boeris ne ha fatto anche lo studio cristallografico che trascriviamo qui sotto :

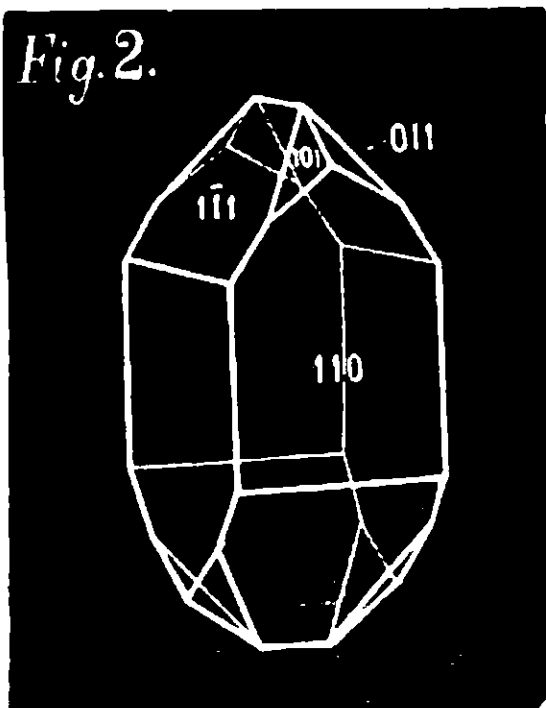
Sistema cristallino : trimetrico, classe bisfenoidale.

$$a : b : c = 0,99304 : 1,90895.$$

Forme osservate : $\{110\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{1\bar{1}1\}$. Fig. 2.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
$(1\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	37°,24'— 38°,13°	37°,47'	*	18
$(110) : (1\bar{1}0)$	89 ,18 — 89 ,56	89 ,36	*	20
$(1\bar{1}1) : (\bar{1}11)$	104 ,23 —105 ,06	104 ,44	104°,26'	8
$(110) : (011)$	61 ,34 — 62 ,29	61 ,54	61 ,43	13
$(101) : (011)$	56 ,50 — 57 ,15	57 ,06	56 ,55	4
$(110) : (101)$	61 ,00 — 61 ,49	61 ,18	61 ,22	18
$(1\bar{1}1) : (110)$	89 ,25 — 89 ,56	89 ,36	89 ,41	22
$(1\bar{1}1) : (101)$	33 ,28 — 33 ,56	33 ,43	33 ,50	10
$(1\bar{1}1) : (011)$	84 ,58 — 85 ,29	85 ,12	85 ,28	4
$(1\bar{1}1) : (\bar{1}01)$	85 ,30 — 86 ,24	85 ,53	85 ,48	6
$(1\bar{1}1) : (0\bar{1}1)$	34 ,18 — 34 ,20	34 ,19	34 ,07	2
$(011) : (0\bar{1}1)$	—	84 ,43	84 ,32	—
$(101) : (\bar{1}01)$	—	85 ,18	84 ,56	—

I cristalli sono il più delle volte tabulari ora secondo una faccia

del prisma $\{110\}$, ora secondo una faccia del bisfenoide $\{1\bar{1}1\}$; le facce delle due forme $\{101\}$ e $\{011\}$ sono sempre subordinate. Sfaldatura non venne osservata.

Questo jcdidrato, scomposto con potassa, dà una base oleosa, che ha tutta le proprietà delle altre diidrochinoline ottenute dagli indoli. Sopratutto essa ne possiede l'odore caratteristico, che non ha più nulla di canforico, e la proprietà di arrossare rapidamente all'aria.

Il *jodidrato della base etilata*, $C_{13}H_{16}NC_2H_5.HJ$, si ottiene nello stesso modo, scaldando cioè a ricadere la base con un eccesso di joduro etilico. Svaporando l'eccesso di quest' ultimo resta indietro una massa cristallina, che si purifica sciogliendola nell'alcool assoluto, in cui è solubilissima, e precipitando con etere anidro la soluzione. Si ottengono così cristalli bianchi, che fondono a 145-146°.

La loro composizione corrisponde alla formola soprascritta.

0,3499 gr. di sostanza dettero 0,6780 gr. di CO_2 e 0,2069 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{22}NJ$
C	52,53	52,48
H	6,57	6,41

La base libera, proveniente da questo sale per decomposizione colla potassa, è identica, come s' è detto, a quella che si può ottenere dal composto acetilico solido, nel modo che si vedrà più avanti.

c) *Riduzione della base* $C_{13}H_{17}N$.

(Boeris e Plancher).

Se si tratta di preparare la base biidrogenata, che deriva dall'alcaloide fin qui descritto, non è necessario ricorrere al prodotto purificato mediante il derivato acetilico, si può prendere per materia prima anche il miscuglio delle due basi, perchè, salificando

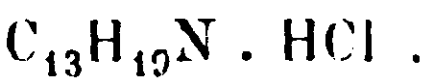
poi il prodotto della idrogenazione con acido cloridrico, è assai agevole separare il cloridrato della base idrogenata secondaria da quello della base terziaria, perchè quest'ultimo è sciropposo, mentre il primo cristallizza con la massima facilità. Fu appunto in seguito a questa sua proprietà che il dottor Boeris che ottenne questo sale e per conseguenza la corrispondente base, ancor prima che fosse nota la composizione del miscuglio su cui operava ([1]). Noi naturalmente, dopo che il dottor Boeris ebbe compiuto lo studio della base idrogenata, l'abbiamo preparata anche riducendo quella più pura, separata mediante il derivato acetilico, ottenendo lo stesso prodotto.

Siccome la preparazione della base biidrogenata riesce naturalmente più sollecita evitando il trattamento coll' anidride acetica, così diamo qui la descrizione del procedimento seguito dal dottor Boeris.

Una soluzione bollente di 10 gr. di base in 60 di alcool si fa cadere in un conveniente apparecchio, sopra 20 gr. di sodio, si continua a riscaldare a bagno ad olio, aggiungendo di tanto in tanto piccole porzioni di alcool bollente fino a completa soluzione del metallo. Distillando poi la massa risultante trattata con acqua, si ottiene una base oleosa, che all' aria non arrossa. Tutto il distillato, saturato con acido cloridrico, viene tosto svaporato a b. m. fino a secchezza. Il residuo cristallino è impregnato da un liquido bruno, che si toglie facilmente lavando i cristalli alla pompa con poco alcool. Essi si purificano facilmente dall' alcool assoluto, dando delle laminette bianche, che fondono a 217°, rammollendosi a circa 210°.

([1]) Le difficoltà che in principio presentava questa ricerca erano appunto queste: che dal prodotto primitivo si otteneva facilmentè un jodometilato cristallino (quello testè descritto dal punto di fusione 189°) e por riduzione un cloridrato ben cristallizzato (quello che ora descriveremo, dal punto di fusione 217°) che si corrispondevano, perchè derivanti dalle basi $C_{13}H_{17}N$ e $C_{18}H_{19}N$, mentre invece il terzo prodotto solido e ben cristallizzato, il composto acetilico, che pure facilmente si ottiene dalla base greggia (il derivato acetilico della base terziaria etilata, che fonde a 116-117°) apparteneva ad una base $C_{15}H_{21}N$. Inoltre la base $C_{13}H_{17}N$ appariva secondaria, perchè decisamente secondaria è quella biidrogenata $C_{13}H_{18}NH$ e ciò stava in contraddizione colla formola di struttura ammessa da E. Fischer e Steche, secondo i quali la detta base doveva avere impegnato l' immino con l'etile.

L'analisi dette numeri che concordano colla formola

$$C_{13}H_{19}N \cdot HCl \ .$$

0,2347 gr. di sostanza dettero 0,5958 gr. di CO_2 e 0,1960 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{20}NCl$
C	69,23	69,18
H	9,27	8,88

Il sale cristallizza facilmente tanto dall' alcool che dall'acqua e non è punto deliquescente.

Il dottor Boeris ne fece un completo studio cristallografico che riportiamo integralmente.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1,33138 : 1 : 1,28410$$
$$\beta = 86^{\circ},55'.$$

Forme osservate :

$$\{100\} \ , \ \{101\} \ , \ \{001\} \ , \ \{\bar{1}01\} \ , \ \{011\} \ , \ \{110\}.$$

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(100) : (110)	52°,50'—53°,12'	53°, 3'	*	12
(001) : (110)	87 ,50 —88 ,36	88 , 9	*	12
(001) : (011)	51 ,57 —52 , 9	52 , 3	*	7
(100) : (101)	44 , 0 —44 ,58	44 ,36	44°,27'	5
(101) : (001)	42 , 0 —42 ,53	42 ,27	42 ,29	4
(001) : $(\bar{1}01)$	45 ,20 —45 ,53	45 ,34	45 ,27	10
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}00)$	47 ,23 —47 ,29	47 ,26	47 ,38	5
(110) : $(\bar{1}10)$	73 ,34 —74 ,16	73 ,57	73 ,54	10

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(101) : (110)	64°,10'—64°,51'	64°,30'	64°,35'	10
(101) : $(0\bar{1}1)$	—	63 ,20	63 , 2	1
(011) : $(\bar{1}10)$	—	52 ,37	52 ,23	1
$(\bar{1}01)$: (011)	64 ,1 —64 ,36	64 ,24	64 ,26	4
(110) : (011)	49 ,13 —49 ,29	49 ,21	49 ,27	2
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}10)$	65 ,41 —66 ,32	66 , 0	66 , 6	11

I numerosi cristalli esaminati sono quasi costantemente conformati così come indica la fig. 3, cioè un po' compressi secondo la {001} ed allungati secondo l'asse [010]. Le facce delle forme {101}, {$\bar{1}$01} hanno a un dipresso, la stessa estensione; varia invece quella delle facce di {011}. Alcuni pochi cristalli di esigue dimensioni, sono stirati secondo [001] : in

Fig. 3.

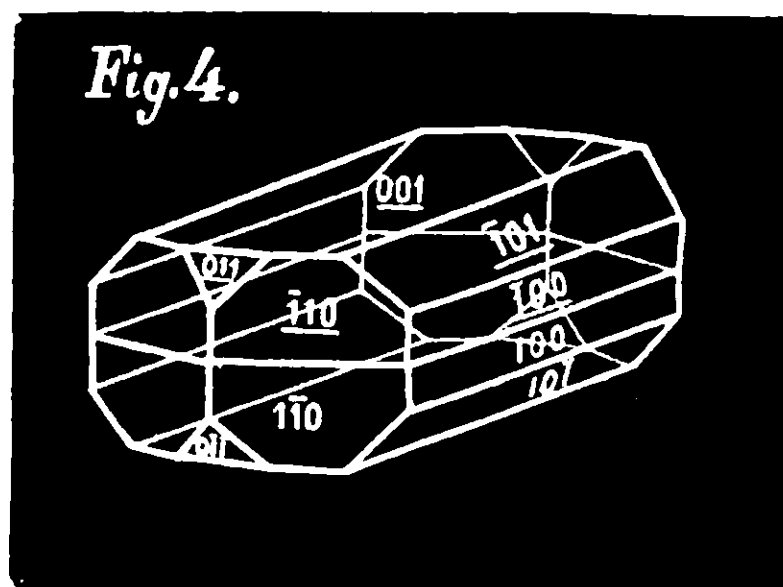
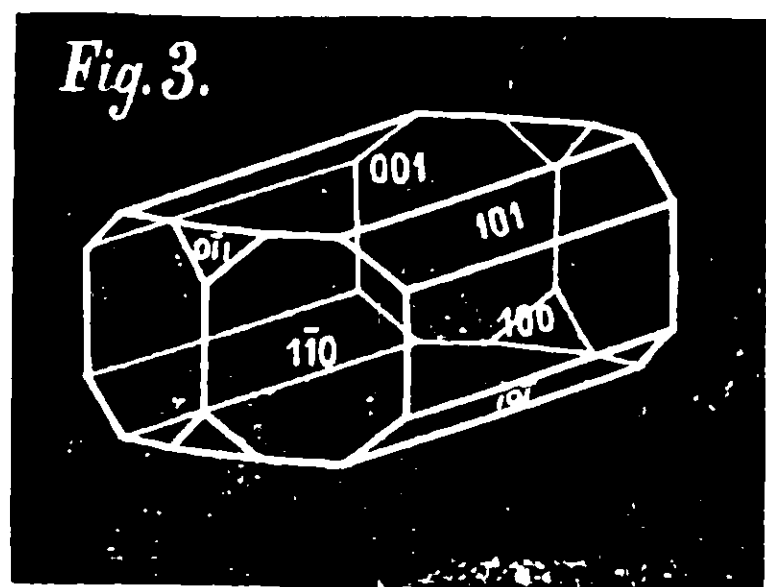



Fig. 4.

questi manca sempre la {011} e la {101}. La {100} poi, quand' è presente in essi, ha facce ristrettissime.

Sono assai frequenti i geminati, tutti però ad asse normale alla {001} (fig. 4). La base in essi sta nelle due zone [$0\bar{1}\bar{1}$:011]; [$10\bar{1}$:$10\bar{1}$] e le sue facce, nei due individui, sono fra loro parallele.

Si misurarono i seguenti angoli :

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
$(1\bar{1}0):(\bar{1}10)$	3°,32′— 4°,17′	3°,55′	3°,42′	4
$(0\bar{1}\bar{1}):(011)$	75 ,48 —75 ,56	75 ,52	75 ,54	2
$(100):(\bar{1}00)$	—	6 ,33	6 ,10	1

Sfaldatura secondo {100}.

Piani degli assi ottici perpendicolari al piano di simmetria. Bisettrici ottuse, positive, quasi esattamente normali a {100}. In una lamina tagliata parallelamente al piano di simmetria, si misurò, nell'olio

$$2H_a = 89^0,29' \quad (Na).$$

In una lamina di sfaldatura {100} si misurò poi

$$2H_o = 108^0,33' \tfrac{1}{2} \quad (Na).$$

Da questi dati si calcola

$$2V_a = 81^0,51' \quad (Na).$$

Biritrazione fortissima; dispersione degli assi ottici poco sensibile.

Il corrispondente *picrato*, $C_{13}H_{19}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, si ottiene facilmente dalla soluzione acquosa del cloridrato per trattamento con acido picrico acquoso; si forma tosto un forte intorbidamento a cui non tardano a far seguito minuti aghi gialli, che cristallizzano bene dall'alcool e fondono a 138°.

L'analisi dette i seguenti numeri :

0,2599 gr. di sostanza dettero 0,5214 gr. di CO_2 e 0,1302 gr. di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{19}N . C_6H_3N_3O_7$
C	54,71	54,54
H	5,26	5,56

Anche questo bellissimo sale venne studiato cristallograficamente dal dottor Booris.

Sistema cristallino : triclino.

$$a : b : c = 1{,}97272 : 1 : 1{,}41341$$
$$\alpha = 113^0{,}36'$$
$$\beta = 111^0{,}30'$$
$$\gamma = 63^0{,}18'.$$

Forme osservate :

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{410\}$.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(001) : ($\bar{1}$01)	40°,38'— 40°,58'	40°,41'	*	3
(0$\bar{1}$1) : (001)	67 ,26 — 67 ,38	67 ,34	*	3
(100) : (001)	76 ,42 — 76 ,56	76 ,49	*	6
(001) : (010)	73 , 9 — 73 ,58	73 ,32	*	8
(100) : (010)	110 ,41 —111 , 0	110 ,47	*	6
(0$\bar{1}$1) : (100)	—	60 ,34	60°,34'	1
(0$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0)	38 ,56 — 39 , 2	38 ,59	38 ,54	3
($\bar{1}$01) : (0$\bar{1}$1)	—	89 ,31	88 ,56	1
(2$\bar{1}$0) : (100)	34 ,26 — 34 ,38	34 ,32	34 ,38	2
(2$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0)	—	35 ,17	34 ,35	1
(2$\bar{1}$0) : (001)	—	92 ,21	91 ,56	1
(2$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1)	39 ,18 — 39 ,26	39 ,22	39 ,31	2
(410) : (100)	29 , 3 — 29 ,31	29 ,19	29 ,39	5
(410) : (010)	81 , 4 — 81 ,40	81 ,28	81 , 8	7
(410) : (001)	67 ,10 — 67 ,25	67 ,17	66 ,59	4
($\bar{1}$01) : ($\bar{4}\bar{1}$0)	76 ,54 — 77 ,14	77 , 4	76 ,58	2
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	62 ,20 — 62 ,46	62 ,30	62 ,30	4
($\bar{1}$01) : (010)	—	60 ,16	60 ,17	1

Le facce delle forme {100}, {010}, {001}, sono sempre predominanti, sono sempre molto ristrette quelle della {0$\bar{1}$1} e della {$\bar{1}$01}.

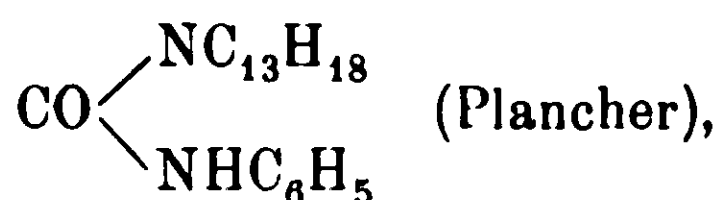
Sfaldatura secondo {001}.

Il prodotto di riduzione della base $C_{13}H_{17}N$ è realmente un alcaloide secondario a cui spetta la formola :

$$C_{13}H_{18}NH .$$

Questo è provato dal suo contegno coll'acido nitroso, con cui dà facilmente una vera nitrosammina, coll'isocianato di fenile, per cui si forma la corrispondente urea e finalmente col joduro metilico, il quale lo trasforma in *due* successive fasi nel relativo joduro quaternario.

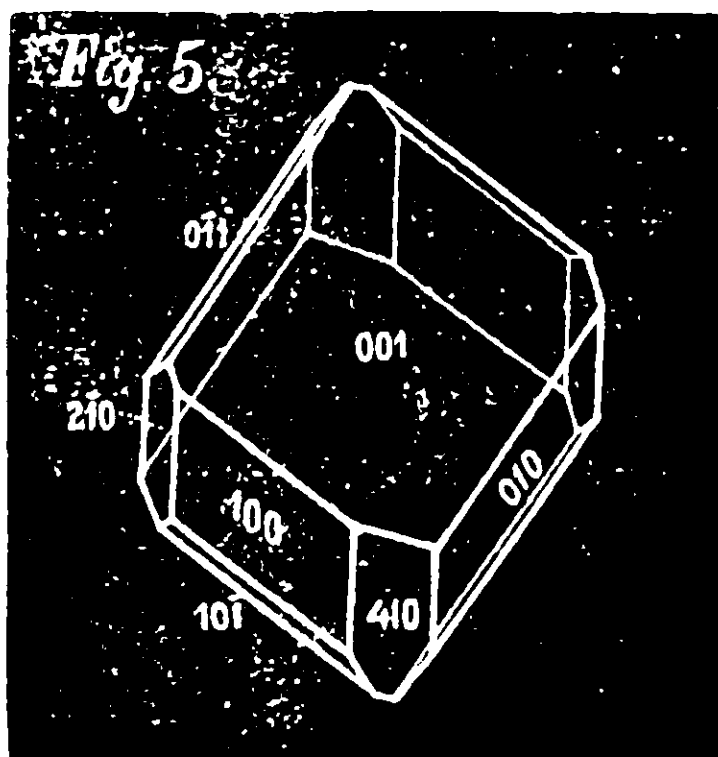
L'*urea* della formola

$$CO\begin{matrix} \diagup NC_{13}H_{18} \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{(Plancher),}$$

si ottiene facilmente per azione della base sull'isocianato di fenile in soluzione di etere petrolico. Trattando 3 gr. della prima sciolta in 5 gr. di etere petrolico ben secco, a poco a poco con 1,9 gr. del reattivo, ha luogo immediatamente la reazione con forte sviluppo di calore. Col raffreddamento, per la copiosa separazione del prodotto, tutto si trasforma in una massa solida, che venne purificata facendola cristallizzare alternativamente dall'etere petrolico e dall'alcool. Si ottengono così finissimi aghi bianchi, raggruppati in forma di mammelloni di struttura raggiata, della consistenza e dello splendore della seta. Il composto fonde a 149-150°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla suindicata formola :

0,1867 gr. di sostanza dettero 0,5358 gr. di CO_2 e 0,1371 di di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{24}N_2O$
C	78,26	77,92
H	8,15	7,79

Il *composto quaternario* $C_{13}H_{18}NCH_3 . CH_3J$, venne preparato dal dottor Boeris. La base, ricavata dal cloridrato fusibile a 217°, agisce col joduro metilico in due successive fasi, nella prima si formano piccolissime quantità del composto quaternario e si produce perciò quasi esclusivamente la base terziaria

$$C_{13}H_{18}NCH_3 ,$$

la quale, con un ripetuto trattamento, si converte nel jodometilato sopraindicato. Questo, a prova della natura secondaria dell'alcaloide in questione, contiene realmente due metili di più della base da cui deriva. Scaldando 2 gr. della base con un eccesso di joduro metilico in tubo a 100°, si ottiene un ammasso di cristalli bianchi, che fondono a 192°. Distillando con potassa in corrente di vapore acqueo, passa un olio più leggero dell'acqua di un odore particolare, mentre dal liquido alcalino non si separa per raffreddamento che una piccola quantità di cristalli del joduro quaternario. La base terziaria, separata dall'acqua e seccata, venne trattata nuovamente con joduro di metile. La reazione incomincia già a temperatura ordinaria, ma onde renderla più completa si scaldò il tubo a 100°. Risultò nuovamente una materia bianca e cristallina, ma questa volta il prodotto non viene più scomposto dalla potassa, la quale invece lo sposta inalterato dalla sua soluzione acquosa. Cristallizzato dall'alcool forma aghi senza colore, che fondono con sviluppo gassoso a 192°.

L'analisi dette numeri conformi alla formola preveduta.

I. 0,1994 gr. di sostanza dettero 0,3816 gr. di CO_2 e 0,1306 gr. di H_2O.

II. 0,1982 gr. di sostanza dettero 0,1358 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{15}H_{24}NJ$
C	52,19	—	52,17
H	7,28	—	6,96
J	—	37,02	36,80

V. La base etilata terziaria $C_{13}H_{16}NC_2H_5$.

(Plancher).

Questo alcaloide può essere ora facilmente ottenuto dal jodidrato già descritto, che fonde a 145-146°; ma per dimostrare che esso è realmente il secondo prodotto basico che si forma nell'azione del joduro di etile sul metilchetolo, era necessario separarlo dal composto acetilico cristallino, che fonde a 116-117°, la di cui descrizione si trova in principio della presente Memoria.

Questo prodotto non viene decomposto, come s'è già detto, nè dalla potassa acquosa nè da quella alcoolica al 20 per cento, anche prolungando l'ebollizione di quest'ultimo reattivo per 4 ore. Esso ha dunque i caratteri di un composto acetilico chetonico, simile ai cosidetti pseudo-acetilpirroli e pseudo-acetiliudoli, e somiglia più da vicino al derivato acetilico della trimetildiidrochinolina (1), che si forma nello stesso modo e che ha analoghe proprietà. Tenendo conto di tutto ciò e ricordando che i pseudo-acetilindoli, i quali non vengono scomposti dagli alcali, sono invece scissi dell'acido cloridrico bollente, che ripristina l'indolo relativo (2), noi abbiamo tentato di applicare questa reazione al composto acetilico in parola e siamo riusciti nell'intento.

Ciò prova prima di tutto che realmente questo composto ha la costituzione

$$C_{13}H_{15}(COCH_3)NC_2H_5 ,$$

che noi fino da principio gli avevamo attribuita e prova poi che per azione del joduro etil co sul metilchetolo si ingenerano le due basi :

$$C_{13}H_{17}N \quad \text{e} \quad C_{13}H_{16}NC_2H_5 .$$

di cui la prima dà un derivato acetilico liquido saponificabile dalla potassa, mentre la seconda, come le altre basi terziarie (aventi l'immino impegnato con un radicale alcoolico) provenienti dagli

(1) Vedi Ferratini, Gazz. chim., XXIV, II, pag. 193. — G. Ciamician e Boeris. — Ibid. vol. XXIV, II, pag. 299.

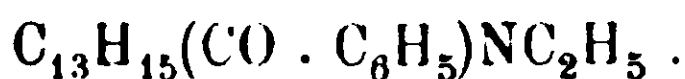
(2) Vedi E. Fischer, Liebig's Annalen, vol. 242, pag. 380.

indoli (ad es. la citata trimetildiidrochinolina $C_{11}H_{14}NCH_3$) forma invece un composto acetilico chetonico.

5 gr. di composto acetilico, fusibile a 116-117°, furono bolliti per circa 8 ore con 150 cc. di acido cloridrico al 10 per cento. Dopo circa due ore di ebollizione la soluzione si colora in bruno ed assume in fine una tinta verdastra. Trattando ora con potassa si libera tosto la base, che convenientemente separata dal liquido acquoso e distillata, bolle a 18 mm. di pressione a 138-140°. Essa forma un liquido privo di colore, che all'aria arrossa prontamente ed ha l'odore caratteristico delle diidrochinoline terziarie. Sciolta nell'acido jodidrico, dà per svaporamento della soluzione un residuo gommoso, che purificato per precipitazione con etere anidro della sua soluzione in alcool assoluto, forma cristalli, che fondono a 145-146°. Questi cristalli sono identici a quelli ottenuti dalla base $C_{13}H_{17}N$ per trattamento con joduro etilico.

S'è detto più avanti che il cloruro benzoilico, reagendo in soluzione alcalina sul miscuglio delle due basi provenienti dal metilchetolo, dà un prodotto, che in parte non è decomponibile dalla potassa alcoolica bollente. Questo corpo evidentemente non può essere che un composto chetonico, proveniente dalla base di cui ci stiamo ora occupando, corrispondente al derivato acetilico fusibile a 117°, perchè il derivato benzoilico della base $C_{13}H_{17}N$, che abbiamo già descritto, viene scisso dalla potassa alcoolica. Il miscuglio delle due basi si comporta, come è stato accennato più sopra, in modo identico tanto col cloruro benzoilico che coll'anidride acetica.

Il *composto benzoilico chetonico* in parola, avrà dunque la formola

$$C_{13}H_{15}(CO \cdot C_6H_5)NC_2H_5 \cdot$$

5 gr. del miscuglio delle due basi, sospeso in 100 cc. di soda al 20 per cento, venne trattato a poco a poco con 10 gr. di cloruro di benzoile. Il prodotto estratto con etere, venne assoggettato nuovamente allo stesso trattamento per rendere completa la trasformazione, ed indi bollito per una intera giornata con potassa alcoolica al 20 per cento. Distillando il liquido con vapore acqueo si ebbe una certa quantità di base $C_{13}H_{17}N$, che ridotta con alcool e sodio, fu riconosciuta al cloridrato che fonde a 217°; nel pallone

invece rimane il derivato benzoilico non saponificabile. Questo, estratto con etere e cristallizzato dall'alcool bollente, si separa in grossi prismi, che fondono a 125-126°.

La sua composizione corrispose alla formola preveduta.

0,1612 gr. di sostanza dettero 0,4896 gr. di CO_2 e 0,1200 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{25}NO$
C	82,82	82,76
H	8,27	7,84

Questo composto differisce notevolmente del derivato benzoilico della base $C_{13}H_{17}N$, che evidentemente era contenuta nel prodotto greggio, ma che venne scisso dalla potassa alcoolica, anche pel suo assai più elevato punto di fusione. Il composto $C_{13}H_{16}NCOC_6H_5$ fonde, come s'è visto più avanti, a 74-75°.

Il composto benzoilico chetonico è anche esso, come il corrispondente derivato acetilico una debole base, che si scioglie facilmente negli acidi minerali concentrati.

In fine noi abbiamo ridotto la base etilata con alcool e sodio per trasformarla nella

base idrogenata $C_{13}H_{18}NC_2H_5$.

La riduzione venne effettuata con alcool e sodio. La soluzione bollente di 5 gr. di base in 70 gr. di alcool assoluto venne versata su. 15 gr. di sodio contenuto in un adatto apparecchio a ricadere. La reazione fu continuata mantenendo in liquido in ebollizione fino alla scomparsa del metallo, pel completo esaurimento del quale è necessario aggiungere in fine dell'altro alcool bollente. Per distillazione con vapore acqueo si ottiene poi la nuova base in forma di un olio senza colore e quasi privo di odore, più leggero dell'acqua, che, a differenza del prodotto primitivo, non arrossa all'aria.

La base così ottenuta venne convertita nel cloridrato per svaporamento con acido cloridrico; il detto sale costituisce però un residuo gommoso che non si presta all'analisi. Anche il cloroplatinato è un sale poco trattabile, perchè per ebollizione con acqua o coll'alcool si scompone facilmente.

Il *picrato* invece, che si ottiene dalla soluzione acquosa del cloridrato, per trattamento con acido picrico, può essere facilmente purificato. Cristallizzato dall'alcool bollente, si separa in pagliette o prismi di un giallo carico, che fondono a 117-119°.

All'analisi dette numeri concordanti colla formola:

$$C_{15}H_{23} \, . \, C_6H_2(NO_2)_3OH \, .$$

0,1474 gr. di sostanza dettero 0,3042 gr. di CO_2 e 0,0774 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{26}N_4O_7$
C	56,28	56,50
H	5,83	5,83

Le esperienze descritte nella presente Memoria dimostrano dunque che il metilchetolo reagisce col joduro etilico in modo da dare principalmente la base della formola

$$C_{13}H_{17}N \, ,$$

in cui l'azoto non è impegnato coll' etile. Assieme a questo alcaloide si forma inoltre, in minor quantità, la corrispondente base etilata

$$C_{13}H_{16}NC_2H_5 \, ;$$

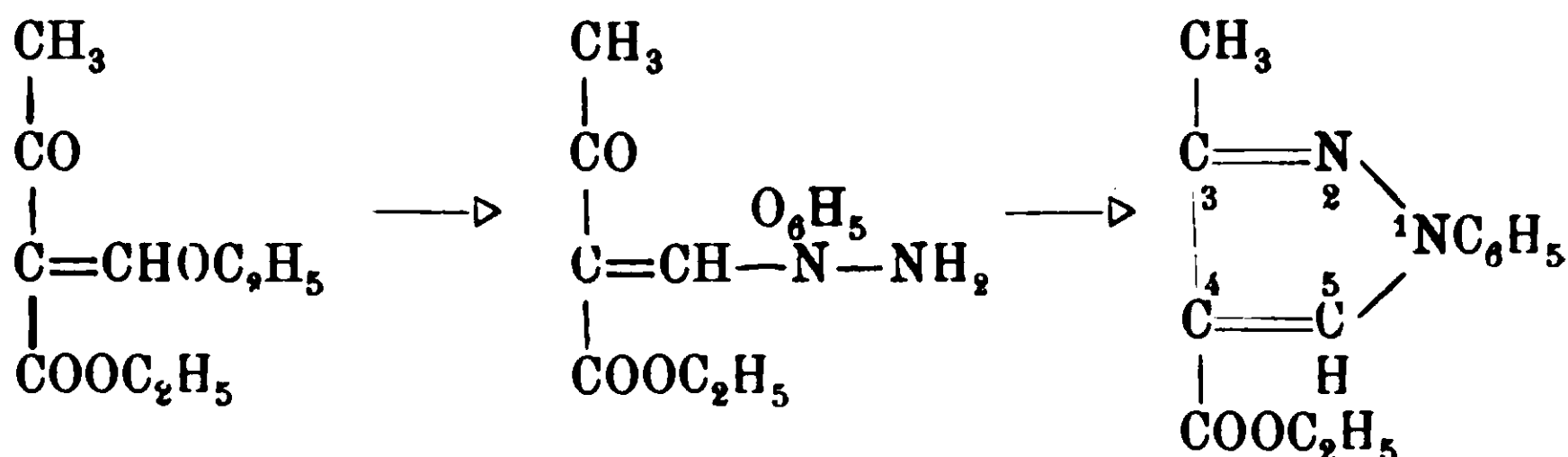
è possibile però che in certe condizioni quest'ultimo composto manchi affatto e che il primo costituisca l'unico prodotto basico della reazione. Sulla costituzione chimica di questi alcaloidi noi per ora crediamo utile non fare nessuna ipotesi, tanto più che le esperienze, che sono in corso, ci permetteranno fra breve di esporre, con un nuovo corredo di fatti, i concetti che ci siamo formati intorno a questo argomento.

Bologna, agosto 1896.

Breve risposta alla memoria di L. Claisen. « Beiträze zur Kenntniss der Pyrazolreiche »;

nota di L. BALBIANO.

L'appunto che il Prof. Claisen fa alle ricerche ed ai risultati ottenuti dal dottor Severini e da me si può rivolgere esattamente alle sue ricerche ed ai suoi risultati. Difatti il punto di partenza di preparazione dei derivati pirrazolici da lui e dal Severini e da me descritti, essendo composti di analoga costituzione ne viene che se s' interpreta la condensazione osservata dal Claisen, nel modo seguente, si arriva ad un derivato pirrazolico bisostituito 3-4

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C{=}CHOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \quad\quad\quad C_6H_5 \\ C{=}CH{-}\overset{|}{N}{-}NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N_{2} \\ |^{3} \quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad {}^{1}NC_6H_5 \\ |^{4} \quad\quad {}^{5} \diagup \\ C{=}C \\ | \quad\ H \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Il Prof. Claisen basa tutte le sue deduzioni sul fatto che egli ottiene il 1-fenil-5-metilpirrazolo, ma giova osservare che questo composto è liquido e che può mascherare piccole quantità di 1-fenil-5-metilpirrazolo, di cui la presenza indicherebbe il senso delle trasformazioni sopra indicate, e quindi il suo acido 4-5-dicarbo-1-fenilpirrazolico potrebbe essere inquinato da piccole quantità di acido 3-5-dicarbo-1-fenilpirrazolo e produrre quella differenza di 16 gradi sui punti di fusione dei nostri due acidi. Giova osservare che la coincidenza delle proprietà dei due eteri metilici rende molto probabile la mia supposizione.

Io ripeterò le mie esperienze per controllare se alle volte si fosse incorso in qualche errore di osservazione dei punti di fusione dei composti, ma la questione sarebbe risolta con maggior sicurezza se il Prof. Claisen volesse ripetere lui stesso le esperienze del dottor Severini e mie, come ha fatto per quelle di Ach.

Roma, 25 aprile.

Sugli allumi di sesquiossido di vanadio;

nota di A. PICCINI [1].

(*Giunta il 25 gennajo 1897*).

Parte II. — (*Fine*).

Allume di vanadio e potassio $V^2O^3 . 3SO^3 + K^2O . SO^3 + 24H^2O$.

Si prepara in modo simile a quello con cui si sono ottenuti gli allumi di rubidio e di cesio: basta sostituire ai solfati di questi metalli il solfato di potassio. Il dottor Bartalini, che ha avuto la compiacenza di studiarne i cristalli, così li descrive:

" Sistema cristallino: monometrico, emiedria piritoedrica (classe 30ª o diacisdodecaedrica del sistema cubico).

" Forme osservate: $\{100\}$, $\{111\}$, $\pi \{210\}$?

" Cristalli violetto-verdastri, trasparenti. Dimensioni 1-10 mm. Estremamente fusibili, tanto che spesso si liquefacevano durante la misurazione. Facce tutte poco piane e poco lucenti; per cui le misure sono soltanto approssimative. Forma predominante $\{100\}$. La $\pi \{210\}$ fu veduta solo in un cristallo grande e non misurabile.

Angoli	Osservati		n	Calcolati
	Limiti	Media		
(100) : (001)	89°,10'—90°,37'	89°,50' ½	6	90°, 0'
(111) : $(\bar{1}\bar{1}1)$	—	70 ,22	1	70 ,32
(100) : (111)	53 ,29 —54 ,41	54 ,12	4	54 ,45

" Nessuna sfaldatura; frattura concoide. Lucentezza vitrea. Attraverso alle facce di $\{100\}$ si mostrano perfettamente isotropi. Non è stato possibile misurare gli indici di rifrazione ".

[1] Vedi Orosi T. XVIII, pag. 253. — Gazz. chim. XXV, II, pag. 451. — Zeitschr. für anorgan. Chemie XI, 106.

Questo allume è solubilissimo nell' acqua e cristallizza soltanto a bassa temperatura (0^0-10^0) dal liquido denso e siropposo; che talvolta si rapprende in una massa pastosa, verde, lucente, nella quale si vedono qua e là dei cristalli violetti. Questi si fondono nella loro acqua, alla temperatura di circa 20^0, e forniscono un liquido verde: la loro polvere è violetta, e diviene verde giallastra quando ha perduto tutta l'acqua. I cristalli si alterano assai lentamente all'aria libera, purchè la temperatura sia bassa; sull'acido solforico perdono successivamente una parte dell'acqua: a 100^0 ne perdono in 12 ore circa il 35 $^0/_0$ e a 230^0 divengono anidri. Le soluzioni diluite di questo allume sono gialle, quelle più concentrate giallo brune, quelle concentratissime verdi.

La determinazione del vanadio e dell'acqua si fece come per gli altri allumi, quella del potassio fu eseguita separando il sesquiosaido di vanadio col carbonato di bario. A tale scopo si faeeva digerire la soluzione di allume con un leggero eccesso di carbonato di bario ben lavato e stemperato nell'acqua e si agitava di quando in quando. Dopo qualche ora si decantava il liquido sul filtro e si lavava il precipitato. I liquidi filtrati si svaporavano a secchezza e il residuo si trattava con acqua bollita (priva di anidride carbonica). Si separava col filtro il piccolo residuo di carbonato di bario e il filtrato con le acque di lavaggio si trattava con acido solforico diluito; si svaporava e si determinava il peso del solfato di potassio, operando nel modo abituale. Il sesquiossido di vanadio (più o meno ossidato) rimasto col solfato di bario si trattava con acido solforico, si trasformava in acido vanadico mediante il permanganato potassico: e il liquido roseo si riduceva con acido solforoso: scacciato l' ecoesse di questo col calore si determinava il biossido di vanadio col permanganato $\frac{N}{10}$.

Pochi sono i metodi conosciuti per separare il vanadio dagli alcalı; questo che propongo mi sembra il più esatto e merita di essere bene studiato.

I. gr. 0,9814 di sostanza decolorarono *a*) cc. 39,4 di permanganato $\frac{N}{10}$ e dopo ridızione con anidride solforosa *b*) cc. 19,9.

II. gr. 0,7990 di sostanza decolorarono *a*) cc. 31,8 di permanganato $\frac{N}{10}$ e dopo riduzione con anidride solforosa *b*) cc. 16,0.

III. gr. 0,8625 di sostanza dettero gr. 0,1501 di solfato potassico e tanto biossido di vanadio da decolorare cc. 17,1 di permanganato $\frac{N}{10}$.

IV. gr. 1,0850 di sostanza perdettero a 230° gr. 0,46600.

			I.		II.		III.	IV.
V^2O^3	150	15,06	a) 15,05	b) 15,20	a) 14,92	b) 15,01	14,86	—
$4SO^3$	320	32,13	—		—		—	—
K^2O	94	9,44	—		—		9,40	—
$24H^2O$	432	43,37	—		—		—	42,95
	996	100,00						

Allume di vanadio e tallio $V^2O^3 . 3SO^3 + Tl^2O . SO^3 + 24H^2O$.

Una determinata quantità di anidride vanadica venne trattata con acqua contenente acido solforico nel rapporto V : SO^3; riscaldata a bagno maria e portata in soluzione mediante l' anidride solforosa. Scacciato l' eccesso di questa si filtrò il liquido azzurro e si ridusse col polo negativo della pila. Al liquido diventato verde si aggiunse una soluzione concentrata e bollente di solfato talloso (fatta in modo da avere il rapporto Tl : V) si filtrò a caldo e si fece svaporare nel vuoto sull'acido solforico. Si ottennero dei cristalli che il dottor Bartalini così descrive :

« Sistema cristallino : Monometrico, emiedria piritoedrica (classe 30ª o diacisdodecaedrica del sistema cubico).

« Forme osservate : $\{111\}$, $\{100\}$, $\pi\{210\}$.

« Cristalli di color rosso violetto intenso, trasparenti. Dimensioni 1-10 mm. Tabulari secondo (111) ; la faccia $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ su cui sono cresciuti è sempre tramoggiata. Le altre facce di $\{111\}$ sono sviluppate ugualmente di quelle di $\{100\}$; quelle di $\pi\{210\}$ sono sempre assai piccole : $\{111\}$ non dà che raramente immagini uniche, mentre $\{100\}$ e $\pi\{210\}$ danno quasi sempre immagini uniche e nitidissime.

Angoli	Osservati		n	Calcolati
	Limiti	Media		
(100) : (001)	89°,57'—90', 5'	90 , 1'	12	90°, 0'
(111) : (1̄1̄1)	70 ,21 ,30''—70 ,37	70 ,27	9	70 ,32
(100) : (210)	26 ,27 —26 ,44	26 ,35	10	26 ,34

" Nessuna sfaldatura. Frattura concoide; lucentezza vitrea. Le lamine parallele a {111} si mostrano isotrope ".

Questo allume è mediocremeate solubile nell'acqua fredda, molto invece nella calda. Le sue soluzioni presentano, a seconda che sono concentrate o diluite, colorazioni verdi, giallo verdastre o gialle. I cristalli danno una polvere violetta e si alterano lentamente all'aria; perdono successivamente una parte dell'acqua nell'essiccato ad acido solforico, a temperatura ordinaria: in 5 ore nella stufa ad acqua bollente perdettero il 26,7 % di acqua, e a 230° divengono anidri e lasciano un residuo verde-giallastro, che somiglia molto a quello che lascia l'allume di vanadio e cesio nelle stesse condizioni.

La determinazione dell'acqua fu fatta nel solito modo; l'ossido di tallio fu preparato dal sesquiossido di vanadio mediante il carbonato di bario:

I. gr. 1,4468 di sostanza perdettero a 230° gr. 0,4693.

II. gr. 1,4054 di sostanza dettero gr. 0,5171 di solfato talloso e tanto biossido di vanadio da ridurre cc. 21 di permangato $\frac{N}{10}$.

			I.	II.
V^2O^3	159	11,31	—	11,26
$4SO^3$	320	24,14	—	—
Tl^2O	424	31,97	—	30,95
$24H^2O$	432	32,58	32,43	—
	1326	100,00		

Allume di vanadio e sodio $V^2O^3 . 3SO + Na^2O . SO^3 + 24H^2O$.

Si prepara come quello di potassio, sostituendo al solfato di questo metallo il solfato di sodio. Il liquido verde ottenuto per riduzione con la pila si concentra nel vuoto sull'acido solforico fino ad ottenere un siroppo verde; da cui nulla si depone, neanche alle più basse temperature che abbiamo, durante l'inverno, nei nostri laboratorii. Questo siroppo, tenuto per lungo tempo alla temperatura di 0^0, dà dei cristalli violetti, ottaedrici, modificati dalle facce del cubo: i quali, appena estratti dal recipiente freddo, si fondono se la temperatura dell'aria non è bassissima; e posati su carta bibula danno un liquido verde che viene assorbito, mentre nel centro della macchia rimane una polverina bianca o appena verdastra (solfato di sodio). Per ottenere i cristalli in istato di essere sottoposti all'analisi bisogna liberarli dalle acque madri comprimendoli tra carta in recipiente perfettamente asciutto e raffreddato con un miscuglio di neve e sale: dopo aver cambiato due o tre volte la carta i cristalli sono asciutti e s'introducono in piccoli tubetti di vetro, che si possono ben chiudere, e si pesa così il liquido risultante. I cristalli sono già fusi nella loro acqua alla temperatura di $+ 9^0$; e danno un liquido verde.

Gr. 1,3967 di sostanza decolorarono cc. 57 di permanganato $\frac{N}{10}$.

	trovato	calcolato per $V^2O^3 . 3SO^3 + Na^2O . SO^3 + 24H^2O$
V^2O^3 %	15,30	15,56

Siccome per molte serie di allumi si conosce il peso specifico e la solubilità nell'acqua, ho creduto opportuno determinarli anche in questa che ho descritto. Sarebbe stato, a parer mio, interessante determinare il peso specifico dell'allume idr to da una parte, e quello dell'allume anidro dall'altra; avremo potuto così giudicare se il cambiamento di colore è accompagnato da un cambiamento di volume molecolare del solfato di sesquiossido di vanadio, e in quale misura: ma nel mio caso le difficoltà erano grandi, e per molte cause (prima fra queste la ossidabilità dei composti) non sarei potuto arrivare all'esattezza richiesta in queste determinazioni

se non disponendo di mezzi, di cui addirittura son privo. Ho dovuto quindi rinunziare alle determinazioni scrupolose e contentarmi di ottenere con una certa approssimazione il peso specifico degli allumi idrati, servendomi del picnometro ordinario e adoperando come liquido d'immersione il benzolo purificato. La temperatura a cui si fecero le determinazioni fu di 20° e i risultati si calcolarono rispetto all'acqua 4°.

Anche per la solubilità mi sono dovuto contentare di numeri approssimativi, ottenuti lasciando per parecchie ore digerire a 10° un eccesso di sale polverizzato con l'acqua in recipiente chiuso; e determinando in un misurato volume di soluzione il sesquiossido di vanadio mediante il permanganato potassico $\frac{N}{10}$. Dal peso di sesquiossido di vanadio si deduceva col calcolo il peso di allume disciolto.

Per l'allume di tallio si portò a secco nel vuoto a temperatura ordinaria un misurato volume di soluzione e si determinò il residuo dopo averlo riscaldato, fino a peso costante, a 230°.

	Peso specifico 4°/20°	Solubilità a 10°	
		In 100 parti di soluzione	In 100 parti di acqua
Allume di vanadio e cesio . .	2,033	0,462	0,464
Allume di vanadio e rubidio .	1.915	2,50	2,56
Allume di vanadio e potassio .	1,782	66,49	198,4
Allume di vanadio e ammonio.	1,687	28,45	39,76
Allume di vanadio e tallio . .	2,342	9,96	11,06

Gli indici di rifrazione dei cristalli furono misurati dal dottor Bartalini, il quale gentilmente mi comunica i risultati delle sue determinazioni:

" *Allume di vanadio e rubidio.*—Da un prisma ottico (111) : ($\bar{1}$11) furono misurati gl'indici di rifrazione pel rosso medio 1,4689, pel verde medio 1,4758 e pel violetto 1,4799. Con la luce bianca si

ha uno spettro di assorbimento con solo il rosso, il verde e il violetto. La luce monocromatica del Li, Na, Tl non passa.

" *Allume di vanadio e cesio.* — Da un prisma ottico (111) : ($\bar{1}$11) furono misurati gli indici di rifrazione pel rosso medio 1,4757, pel giallo 1,4780, pel verde 1,4807, pel violetto 1,4878 e pel Na 1,4779. Da un altro prisma (111) : ($\bar{1}$11) fu pure misurat pel Na 1,4783.

" *Allume di vanadio e tallio.* — Da un prisma ottico (111) : ($\bar{1}$11) furono misurati gl'indici di rifrazione pol rosso medio 1,5070, pel verde medio 1,5138 e pel violetto 1,5219. Da un altro prisma (111) : ($\bar{1}$00) fu ottenuto pel rosso 1,5082, pel verde 1,5143 e pel ioletto 1,5196. Le luci del Li, Na, Tl non passano; e lo spettro per la luce bianca (almeno nei piccoli cristalli adoperati) si riduce solo alle tre zone rossa, verde, violetta.

" *Allume di vanadio e ammonio.*—In un prisma ottico (111) : (1$\bar{1}$1) si determinarono gl'indici di rifrazione per il rosso medio 1,4737, giallo 1,4751, verde 1,4784, azzurro 1,4839, violetto 1,4858: per il sodio 1,4752. In un altro prisma (111) : (1$\bar{1}$1) per il rosso medio 1,4732, giallo 1,4769, azzurro 1,4820, violetto 1,4862 e per la luce del sodio 1,4759.

Firenze. Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore. Ottobre 1896.

Sulla dissociazione elettrolitica dell' alcool metilico e dell' acqua in esso disciolta;

memoria di G. CARRARA.

(*Giunta il 12 febbrajo 1897*).

In un mio precedente lavoro [1] ho fatto notare come la conducibilità elettrica degli alcoolati, dell'ammoniaca e delle ammine in soluzione nell'alcool metilico anidro rendesse assai probabile l'esistenza dell' ossimetilione (CH_3O). In quello stesso mio lavoro poi

[1] Gazz. chim. ital. XXVI, I.

osservai che per gli acidi e per le basi si ha in soluzione nell'alcool metilico la minima conducibilità relativamente a quella che posseggono in soluzione acquosa e quindi rispetto a queste sostanze si potrebbe elevare il dubbio sulla loro completa dissociazione; aggiungevo: causa ne potrebbe essere o la dissociazione propria del solvente o quella di piccolissime quantità di acqua che il solvente potesse contenere.

Che l'alcool metilico possa essere in piccolissima parte dissociato nei suoi joni (CH_3O) e (H) non è cosa che possa sorprendere se si pensa che questo solvente ha grandissima analogia con l'acqua in tutto il suo comportamento verso gli elettroliti. Alla dissociazione propria del solvente ed a quella di tracce di acqua contenute nel solvente stesso si potevano così ascrivere molte delle anomalie che si osservano nella conducibilità elettrica degli elettroliti in solventi diversi dall'acqua. Ho creduto utile uno studio diretto a misurare l'entità di questa dissociazione, perchè, così si potrà meglio valutare l'azione jonizzatrice del solvente sopra gli elettroliti, tenendo conto di una delle più evidenti cause di perturbazione.

La misura della dissociazione dell'alcool metilico si può fare estendendo a questo solvente i metodi adottati per la misura della dissociazione dell'acqua.

Come è noto, questi metodi sono due, uno di Kohlrausch e l'altro di Ostwald.

Il primo di questi metodi consiste nell'ottenere con tutte le cure un solvente la cui conducibilità sia la minima possibile e nell'attribuire alla dissociazione del solvente stesso la conducibilità elettrica trovata.

Il secondo di questi metodi consiste nella misura della forza elettromotrice che si sviluppa fra due elettrodi di platino platinati, i quali per metà sieno immersi in idrogeno gassoso e per l'altra metà, uno in una soluzione di un acido (esempio acido cloridrico) e l'altra in quella di un idrato metallico, per il caso dell'acqua (esempio idrato sodico) comunicanti fra loro. Nel caso però, che questo metodo si volesse applicare ad un altro solvente che non fosse l'acqua, come l'alcool metilico, invece dell'idrato metallico bisognerebbe usare l'alcoolato corrispondente, perchè gli joni non sono gli stessi che per l'acqua (HO) e (H), ma invece (CH_3O) e (H).

Questo metodo che a prima vista sembrerebbe molto semplice,

offre però una difficoltà per l'applicazione all' alcoolato metilico o ad altro solvente. Questa difficoltà dipende dalla correzione che occorre fare per la differenza di potenziale che si ha alla superficie limite delle due soluzioni acida e basica fra loro comunicanti. Questa correzione, che per le soluzioni acquose di soda e acido cloridrico si trova determinata e calcolata nei lavori di Nernst [1], Plank [2] e Negbauer [3] manca affatto per le soluzioni metilalcooliche di alcoolato, metilsodico e acido cloridrico. Perciò mi sono attenuto al metodo della misura diretta della conducibilità minima, quantunque più lungo e maggiormente irto di difficoltà sperimentali; mi riprometto però di ritornare sopra questo argomento e di tentare anche il secondo metodo.

La conducibilità elettrica dell'alcool metilico puro, come ho già riassunto nel mio lavoro precedentemente citato, è molto variabile e aumenta fortemente dopo la distillazione anche rimanendo il liquido in recipienti ben chiusi; tutti gli autori che se ne occuparono sono concordi in ciò.

Le più piccole conducibilità fin qui ottenute per l'alcool metilico puro e anidro sono le seguenti :

[4] Holland	da $1,55.10^{-10}$	a $0,95.10^{-10}$	
[5] Völlmer	da $1,22.10^{-10}$	a $0,88.10^{-10}$	
[6] Carrara	da $1,5\ .10^{-10}$	a $0,8\ .10^{-10}$	
[7] Zelinsky e Krapiwin	da $4,4\ .10^{-10}$	a $2,6\ .10^{-10}$	(vedi nota)

La purificazione dell' alcoool metilico venne fatta con tutte lo precauzioni e con poche varianti, nello stesso modo che ebbi già occasione di esporre nella mia precedente memoria. L' alcool già

[1] Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, pag. 129, 1889.

[2] Wied. Ann. **40**, 561, 1890.

[3] Wied. Ann. **44**, 737.

[4] Wied. Annalen **50**, 263.

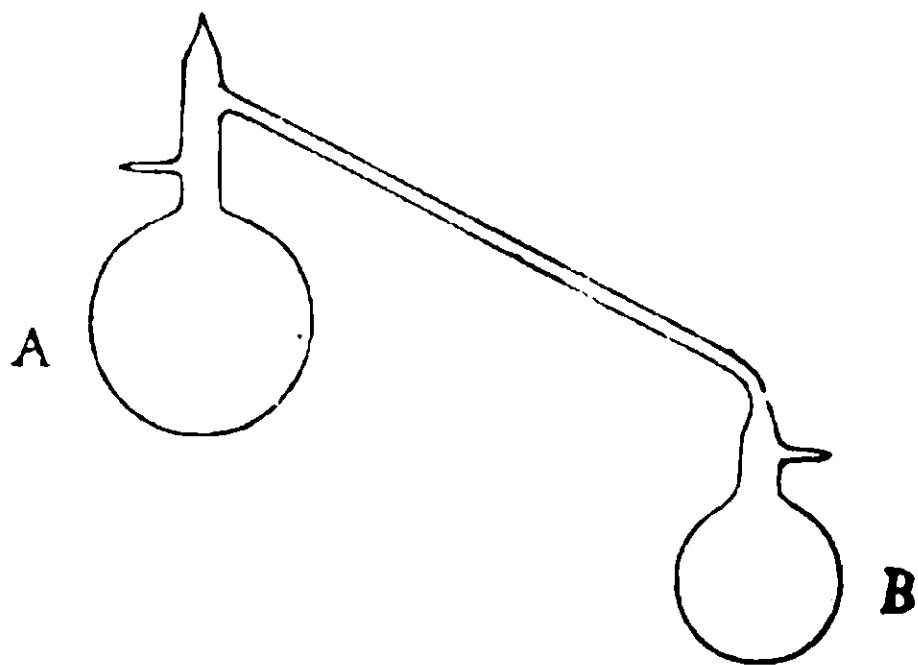
[5] Wied. Annaleu **52**, 328.

[6] Gazz. chim. ital. vol. XXVI, I (i numeri che nella nota citata sono moltiplicati per 10^{-7} sono stati trasformati in numeri moltiplicati per 10^{-01} per compararlicoi precedenti.

[7] Zeitschr. f. phy. Chem. voi. XXI, pag. 37. (Gli autori veramente danno per la conducibilità del loro alcool metilico i valori 0,000018 e 0,000030, ma non eseguiscono la moltiplicazione per la capacità deli' apparecchio da essi usato che è di 146,7, dopo questa operazione la conducibilità specifica risulta quale è sopra esposta.

puro della ditta Kalhbaum, che con la prova di Krämer risultava affatto privo di acetone e che bolliva a 64°,5-65° a 758 mm., veniva lasciato parecchi giorni sul solfato di rame anidro e agitato fino a che si colorava intensamente in verde.

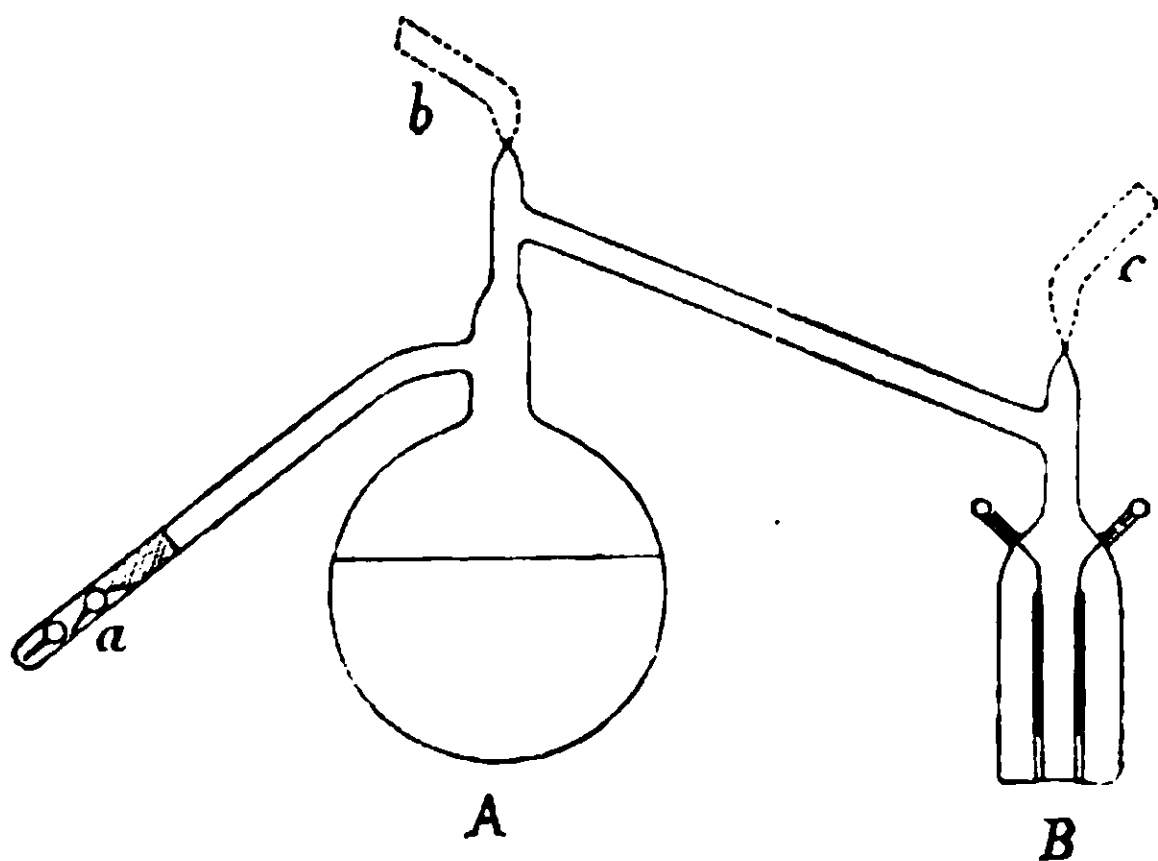
Si separava allora dal solfato di rame e si distillava in apparecchio, chiuso da tubi essiccanti, a temperatura del bagno maria esterno di 80°-90°. Il distillato così avuto si ridistillava nuovamente sopra l'ossido di bario, dopo qualche ora di contatto anche con questo. In ultimo poi l'alcool così ottenuto si ridistillava una terza volta nel vuoto sopra delle piccole quantità di acido fosforico deacquificato. In due casi a quest' ultima distillazione si fece precedere una distillazione sopra qualche pezzetto di sodio metallico.

L'ultima distillazione sopra l'acido fosforico deacquificato veniva eseguita nell'apparecchio seguente (fig. 1) :

Era costituito da due palloni comunicanti per mezzo di una tubulatura e muniti di un'altra tubulatura indipendente. I due palloni erano di capacità doppia l'uno dall'altro; nel pallone A più grande si poneva l'alcool metilico e l'acido fosforico nella proporzione di circa il 2 %, si chiudeva il collo del pallone precedente mente strozzato e poscia per la tubulatura indipendente dello stesso pallone A, si faceva il vuoto di 20 mm. con una pompa a mercurio e si chiudeva alla lampada. Si scaldava allora il pallone A a 35°-40° e si raffreddava con ghiaccio il pallone B. Quando tre quarti del liquido si erano condensati, si capovolgeva l'apparecchio, si faceva scorrere l' alcool distillato dal pallone B al pallone A. L'operazione era ripetuta per una decina di volte, onde pulire più che fosse possibile il pallone B e levarci le parti più solubili, che così venivano a restare tutte nel pallone A.

Quando si credeva dopo una serie di queste operazioni ben riu-

scite; senza scosse, cioè e senza sussulti nella distillazione o nel travaso; che l'alcool avesse raggiunto un sufficiente grado di purezza, si staccava il pallone A dal pallone B, tirando alla lampada la tubulatura di congiunzione. L'alcool veniva così conservato nel collettore B, nel quale si faceva rientrare aria secca e priva di anidride carbonica e se ne prelevava poi una porzione per la misura della conducibilità.

Quando questa risultava uguale o compresa fra i limiti delle conducibilità minime fino ad ora osservate, l'alcool metilico veniva passato nell'apparecchio per la misura.

Questo apparecchio (fig. 2) non differisce da quello usato da

Kohlrausch che per una appendice laterale inserita nel collo del palloncino, dove ponevo le bollicine di acqua o d'altro solvente e un percussore di vetro pieno per rompere le bollicine e per potere, al momento opportuno, far venire questi liquidi in quantità nota in soluzione nell'alcool distillato e di conducibilità misurata.

Oltre a ciò, potendo nelle ripetute distillazioni o nelle scosse per rompere le bollicine modificarsi la distanza degli elettrodi ho fissato questi ultimi al fondo con dello smalto in modo che rimanessero immobili e così venisse allontanato il pericolo di un cambiamento nella capacità dell'apparecchio durante le operazioni.

Ecco come si procedeva pel riempimento e la misura della conducibilità. Prima di tutto si misurava la capacità dell'apparecchio ad elettrodi B, impiegando una soluzione $^{1}/_{50}$ normale di cloruro po-

tassico, poi si lavava e si asciugava perfettamente, quindi per la estremità *a* della tubulatura laterale si introduceva il percussore e le bollicine nelle quali si era precedentemente pesato esattamente il liquido che contenevano e si chiudeva poi l'estremità *a* alla lampada. Si chiudeva anche l'estremità *b* e per la tubulatura *c* si faceva il vuoto con una pompa a mercurio, opportunamente munita di tubi essiccanti a KOH e a pomice imbevuta di acido solforico. Ad eccezione dell'appendice laterale *a*, tanto l'apparecchio a elettrodi B, quanto il palloncino A si avvolgevano in amianto e si riscaldavano verso i 300^0, mentre si manteneva il vuoto di 2 a 3 mm. con la pompa per diverse ore (4 o 5), dopo di che si chiudeva alla lampada la tubulatura *c*. Si lasciava raffreddare e poi si pesava tutto l'apparecchio; dopo di che tagliando l' estremità *b* si faceva rientrare aria secca e priva di anidride carbonica, si introduceva per la stessa estremità l'alcool metilico; e tenendo il palloncino A immerso nel ghiaccio e sale, con le stesse precauzioni si rifaceva il vuoto alla pressione di 2 a 3 mm., e si chiudeva alla lampada la tubulatura *b*. Tenendo conto dei pezzetti di vetro asportati dall'apparecchio nella prima apertura e nell'ultima chiusura, si ripesava l' apparecchio e per differenza si aveva così l'alcool metilico introdotto.

L' alcool metilico permanendo nel palloncino A, si immergeva, quest'ultimo in acqua a 35^0-40^0, mentre l'apparecchino a elettrodi B si poneva in un miscuglio di neve e sale. Dopo una $^1/_2$ ora, talvolta anche meno, senza fare scorrere il liquido lungo la tubulatura di congiunzione, ma per semplice condensazione nell'apparecchino B, la distillazione era completa : allora rovesciando l'apparecchio, facevo scorrere l' alcool dall' apparecchio a elettrodi B al palloncino A e si ripeteva la distillazione.

In queste operazioni succede talvolta un lievo rigurgito in modo che qualche goccia del liquido A passa nell' apparecchio B ed è a questa causa che io credo si debba attribuire qualche caso di aumento osservato nella conducibilità, quando il minimo era già stato raggiunto.

Il volume di alcool messo nell' apparecchio in generale era tale che riempiva quasi completamente l' apparecchio a elettrodi B e ne rimanevano ancora alcuni centimetri cubi nel pallone A.

Le distillazioni venivano ripetute fino a trovare per la conducibilità un valore che non variava che in limiti ristretti.

Ho adoperato nella misura il metodo di Kohlrausch delle correnti alternate e telefono. A questo riguardo si potrebbe notare che le misure di forti resistenze fatte con questo metodo sono affette da alcune cause d'errore che però, come fece osservare Kolhrausch (1), possono essere molto diminuite con opportune disposizioni nell'apparecchio e di esse si può tener conto abbastanza esattamente.

Io ho adottato diverse delle disposizioni consigliate e a suo tempo, mostrerò come le altre cause d'errore non abbiano per la loro entità influenza sensibile sui risultati ottenuti.

Ho adoperato un ponte di Wheatstone della lunghezza di 3 metri della casa Hartmann e Braun precedentemente controllato per vedere se la resistenza era proporzionale alla lunghezza del filo.

Ho usato elettrodi di platino platinati larghi e non molto distanti fra loro in modo da diminuire più che mi fosse possibile la resistenza da misurare. La capacità nei diversi apparecchi usati era misurata adoperando una soluzione $^1/_{50}$ normale di cloruro potassico.

Il bagno nel quale l'apparecchio era immerso, era a petrolio e questo bagno a sua volta stava in un termostato ad acqua.

L'induttore veniva tenuto nella stanza vicina a quella dove si facevano le osservazioni ed era congiunto con fili ben isolati.

L'asse del telefono era tenuto, durante le osservzioni. perpendicolare al ponte e alle linee di forza dell'induttore.

Le resistenze interposte misurate in unità Ohm in parte erano costituite da resistenze bifilari, fornite dalla casa Hartmann e Braun, in parte erano costituite da resistenze di solfo e grafite preparate da più di un anno, gentilmente fornitemi dall' egregio Prof. A. Mauri dell' Istituto Tecnico di Bergamo, al quale sono lieto di rendere qui i miei ringraziomenti.

I contatti furono stabiliti con pezzetti a mercurio salvo fra le resistenze bifilari e fra il ponte e il telefono.

Nella misura della resistenza ho sempre fatto la lettura dell'estinzione, facendo la media delle due estinzioni. E ogni determinazione è per lo menola media di due determinazioni concordanti con resistenze diverse.

Malgrado queste precauzioni esistono, secondo Kohlrausch (2),

(1) Wied. Ann. 49, pag. 225.

(2) Loco citato.

altre cause d'errore nella misura delle grandi resistenze con il metodo delle correnti alternate. Una di esse dipende dalla capacità elettrostatica del liquido che a sua volta è proporzionale alla costante dielettrica ed alla resistenza specifica del liquido stesso. Per resistenze delia grandezza di quelle che io ho misurato (circa 10^{-6}) l'errore può raggiungere qualche unità per 100. Un errore della stessa entità si potrebbe commettere per la disimmetria del telefono, il quale errore è probabilmente, sempre secondo Kohlrausch, causato dalla carica elettrostatica del telefono, allorchè la commutazione della corrente o del telefono avviene in posizione diversa dal minimo.

Espongo più oltre i risultati ottenuti e faccio notare che la prima e la seconda serie di esperienze vennero fatte con lo stesso apparecchio.

Il valori della conducibilità sono tutti da moltiplicarsi per 10^{-10}.

Serie I.

Capacità dell'apparecchio 62,36 a 25°.

Conducibilità dell'alcool metilico al momento dell'introduzione nell'apparecchio $1,46.10^{-10}$.

Numero delle distillazi ni	Conducibilità $\times 10^{-10}$ a 25°	
4ª	0,717	differenza per la solubilità del vetro $0,079.10^{-10}$
8ª subito dopo la distilazione	0,277	
id. dopo un giorno	0,356	
Aprendo l'apparecchio facendo rientrare aria secca e priva di CO_2	0,571	

Serie II.

Capacità dell'apparecchio 62,36 a 25°.

Conducibilità dell'alcool al momento dell'introduzione $0,9.10^{-10}$.

4ª	0,266
5ª	0,291
7ª	0,291
10ª	0,136

Serie III.

Capacità dell'apparecchio 59,49 a 25°.
Conducibilità dell'alcool al momento dell'introduzione $1,35.10^{-10}$.
Peso dell'alcool gr. 17,1962. Pressione nell' apparecchio mm. 3.

5ª		0,369	differenza per la solubilità del vetro
			per ore 5 $0,088.10^{-10}$
„	dopo 5 ore	0,457	„
			„ 24 $0,114.10^{-10}$
	dopo 24 ore	0,483	
8ª		0,369	
			„ 24 $0,068.10^{-10}$
„	dopo 24 ore	0,427	
12ª		0,212	
20ª		0,212	
25ª		0,103	
28ª		0,069	
30ª		0,069	
32ª		0,069	
36ª		0,094	
40ª		0,125	
45ª		0,103	
			14 ore $0,032.10^{-10}$
„	dopo 14 ore	0,135	

Serie IV.

Capacità dell'apparecchio 58,85 a 25°.
Conducibilità dell' alcool metilico al momento dell' introduzione $1,4.10^{-10}$.
Peso dell'alcool introdotto gr. 16,696.
Peso dell'acqua nella bollicina gr. 0,091. Conducibilità dell'acqua prima dell' introduzione nelle bollicine $2,0.10^{-10}$. Pressione nell' apparecchio 3 mm.

	dopo 6 ore	0,245	
			0,148
	dopo 14 ore	0,393	
12ª		0,245	

Concentr. 0,545 $^0/_0$ dopo rottura della bolla 0,287
aumento dovuto all'acqua 0,042.10^{-10}

id. dopo 15 ore 0,394

Serie V.

Capacità dell'apparecchio 69,13 a 25^0.

Conducibilità dell' alcool metilico al momento dell' introduzione 1,2.10^{-10}.

Peso dell'alcool gr. 20,9830.

Peso dell'acqua contenuta nella bollicina N. I gr. 0,0170, bollicina N. II gr. 0,0310 pressione 3 mm. Conducibilità dell' acqua 2,0.10^{-10}.

6^a	0,124	
8^a	0,089	
10^a	0,076	
Conc. 0,081 $^0/_0$ Rotta la boll. N. I	0,113	aumento per l'acqua= =0,037.10^{-10}
12^a	0,113	
Conc. 0,228 $^0/_0$ Rotta anche la boll. N. II	0,129	aumento per l'acqua= =0,053.10^{-10}
15^a	0,096	
„ dopo 3 giorni	0,189	

Serie VI.

Capacità dell'apparecchio 68,33.

Conducibilità dell' alcool metilico al momento dell' introduzione 1,15.10^{-10}.

Peso alcool metilico introdotto gr. 14,9156.

Peso del benzolo contenuto nella bollicina N. I gr. 0,0348, nella bollicina N. II gr. 0,071.

Pressione nell'interno dell'apparecchio mm. 2,5.

5^a	0,132
8^a	0,090

	9ª		0,096
	14ª		0,078
Concentr. 0,231 °/₀ di benzolo	15ª	Rotta la bolla N. I	0,096
	17ª		0,090
	18ª		0,078
Concentr. 0,709 °/₀ di benzolo	19ª	Rotta anche la bolla N. II	0,096
	20ª		0,049
	21ª		0,090
	23ª		0,050

Ho voluto in questa ultima serie di esperienze provare con benzolo purissimo rettificato sul sodio per vedere quanto influisse una sostanza non elettrolite aggiunta nelle stesse condizioni dell'acqua.

Dall' esame dei risultati ottenuti appare che il valore minimo avuto per la conducibilità dell' alcool metilico puro è quello della serie III cioè $0{,}069.10^{-10}$, al quale si avvicina assai quello trovato nella serie V prima dell' aggiunta dell' acqua $0{,}076.10^{-10}$ e quello della serie VI prima dell' aggiunta del benzolo $0{,}078.10^{-10}$. Questi valori, dopo le premesse fatte riguardo agli inevitabili inconvenienti dovuti al metodo, si possono ritenere abbastanza coincidenti fra loro ed è notevole osservare ciò in esperienze fatte con apparecchi e con alcool diverso nei tre casi. A questi valori sarebbero da apportare alcune correzioni dovute principalmente alla solubilità del vetro.

Oltre a questa causa di aumento sarebbe da discutersi se una leggera influenza la potessero esercitare anche gli elettrodi platinati, nel senso di dar origine a delle tracce di acido formico per la presenza di quella quantità di ossigeno dell' aria che potrebbe esser rimasta alla pressione di 2 o 3 mm. Io credo però che quest'ipotesi si debba escludere e ritenere che gli aumenti osservati per il prolungato contatto dell'alcool con gli elettrodi sieno dovute dopo poche distillazioni esclusivamente alla solubilità del vetro nell'alcool metilico, perchè, se così non fosse, riescirebbe difficile a spiegare come questo aumento si abbia ancora quando l' alcool permane in recipienti chiusi senza presenza di platino non solo, ma si abbia anche dopo 45 distillazioni; quando cioè, anche ammessa la formazione di tracce di sostanza acida, tutto l' ossigeno

dovrebbe essere stato assorbito. Credo inutile aggiungere che di questa ossidazione dell'alcool metilico nell'apparecchio non si è mai potuto trovarne traccia con gli indicatori più sensibili, anche in alcool che aveva soggiornato due mesi nell'apparecchio stesso.

La correzione dunque alle minime conducibilità trovate per l'alcool metilico, qualunque sia la causa alla quale si debbono attribuire, è un po' diversa nelle varie serie e ciò in causa in parte della temperatura, della qualità e superficie diversa di vetro dei vari apparecchini e in parte per il fatto che la solubilità del vetro va diminuendo con l'aumentare del numero dei lavaggi.

Prendendo in considerazione la serie III, che ha dato il valore minimo, vediamo che nelle prime distillazioni il valore dovuto alla solubilità del vetro è di $0{,}088.10^{-10}$ per 5 ore e di $0{,}114.10^{-10}$ per 24 ore, ulteriormente e per lo stesso tempo questo valore diminuisce della metà, cioè arriva a $0{,}068.10^{-10}$, per diminuire ancora dopo la 45ª distillazione raggiungendo $0{,}032.10^{-10}$ per 14 ore.

Se noi calcoliamo che la media del tempo che l'alcool sta in contatto con il recipiente ad elettrodi durante una determinazione sia di un'ora e teniamo conto delle ultime determinazioni della serie III che sono fra loro abbastanza coincidenti, dobbiamo ammettere che sul valore minimo la correzione per la solubilità del vetro sia di

$$0{,}002.10^{-10}\,.$$

La conducibilità minima discenderebbe perciò

$$\text{da } 0{,}069.10^{-10} \text{ a } 0{,}067.10^{-10}.$$

Però, piuttosto che un valore minimo è da ritenersi più esatto un valore medio che risulta dai valori minimi osservati nelle diverse esperienze coincidenti già accennate e cioè $0{,}074.10^{-10}$, che così diviene

$$0{,}072.10^{-10}\,.$$

Questo valore dunque sarebbe la conducibilità propria dell'alcool metilico.

Se si vuol istituire un confronto tra questa conducibilità minima

e quella osservata per l'acqua da Kohlrausch si vede che per l'acqua i valori della conducibilità sono

$$0{,}04.10^{-10} \text{ a } 18^0 \quad \text{e} \quad 0{,}058.10^{-10} \text{ a } 25^0.$$

Se si attribuisce la minima conducibilità osservata nell' alcool metilico alla dissociazione nei suoi joni, si può estendere a questa sostanza il calcolo fatto per conoscere in grammi il valore della quantità dissociata ([1]). Infatti si può osservare che il valore della conducibilità trovato cioè $0{,}072.10^{-10}$ in reciproche unità Ohm è quello che si riferisce ad un volume di alcool di 1 metro di lunghezza e di un mmq. di sezione. La conducibilità di un litro di quest'alcool metilico tra elettrodi distanti fra loro di 1 centimetro è 10^{-7} volte più grande, perciò $0{,}072.10^{-3}$.

Dal mio precedente lavoro ([2]) sull'alcool metilico avevo calcolato che la velocità di migrazione dell' ossimetilione (CH_3O), dedotta dagli alcoolati sodico e potassico, era nell' alcool metilico di 34,4 e quella dell'idrogenione dedotta dall'acido cloridrico di 85,53, per cui il valore limite della conducibilità molecolare dell' acido cloridrico è uguale alla somma delle velocità di migrazione dei rispettivi joni cioè 119,9. In altri termini questo indica che una grammimolecola di alcool metilico dissociato in un litro avrebbe, fra elettrodi distanti fra loro di un centimetro, la conducibilità di 119,9.

Ora essendosi trovato la conducibilità $0{,}072.10^{-3}$ la concentrazione sarà

$$\frac{0{,}072.10^{-3}}{119{,}9} = 0{,}60.10^{-6}$$

Questa frazione non sarebbe dunque altro che il grado di dissociazione dato dalla nota formola $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = m$.

Per rendere questo valore più facilmente apprezzabile basterà calcolare il numero di litri di alcool che occorrono per avere una grammimolecola dissociata e cioè

$$\frac{32}{0{,}60.10^{-6}} = 53333333$$

circa cinque milioni e mezzo di litri a 25^0.

([1]) M. Le Blanc, " Lehrbuch der Elektrochemie „ pag. 87.

([2]) Loco citato.

Risulterebbe da questo che l' alcool metilico è molto più dissociato dell'acqua per la quale occorrono 11 milioni di litri per avere dissociato il suo peso molecolare in grammi a 18 [1].

Osserviamo ora l'influenza sulla conducibilità dell'alcool metilico puro di piccolissime tracce di acqua e di benzolo.

Una delle prime osservazioni chc risultano dall'esame delle serie IV, V e VI di esperienze è la diversità di comportamento della conducibilità a seconda che si aggiungono piccole quantità di acqua o di benzolo. Nel caso di aggiunta di acqua serie IV e V la conducibilità aumenta, mentre nel caso dell'aggiunta di benzolo serie VI la conducibilità rimane stazionaria se la quantità è piccola e diminuisce se è grande.

Qui si potrebbe fare un' obbiezione osservando cioè che è ben naturale l'aumento della conducibilità dell' alcool dopo l' aggiunta di acqua, quando l' acqua delle bollicine aveva una conducibilità superiore all'alcool solvente.

Questa obbiezione però non può alterare le conclusioni, perchè con le disposizioni date dall' apparecchio e con la precauzione di mettere nelle bollicine acqua distillata nel vuoto e poi a lungo bollita in recipiente di platino la conducibilità primitiva dell'acqua non si può attribuire che a tracce di sostanze minerali fisse sciolto dal vetro e che perciò devono restare nell'appendice laterale insieme al vetro delle bollicine rotte.

Il fatto che piccole quantità di benzolo non alterano qnasi affatto la conducibilità dell' alcool, mentre quantità maggiori la diminuiscono, ed è qui anzi che ho trovato la più piccola conducibilità $0{,}049.10^{-10}$, è di una certa importanza, perchè dimostra come la primitiva conducibilità dell' alcool metilico sia dovuta ad un elettrolite che segue la legge generale di diminuire di conducibilità in un miscuglio di solventi.

A questo proposito basterà ricordare le esperienze di Arrhenius, Lenz, Stephan, già citati nel mio precedente lavoro e quelle di Löwenherz che esporrò in seguito. La diminuzione della conducibilità per 0,709 $^0/_0$ di benzolo è di circa $^1/_3$ della conducibilità primitiva, mentre per l'aggiunta di 0,231 $^0/_0$ non si era notato alcun aumento o diminuzione.

[1] Le Blanc, Handbuch d. Elektrocchem., citato.

Per l'acqua invece le cose vanno diversamente, nella serie IV, quantunque per la accidentale rottura della bollicina non si fosse arrivati con distillazioni ripetute ad un alcool metilico della conducibilità minima che si ottenne in altre serie, pure per una concentrazione di 0,545 $^0/_0$ di acqua si ebbe un aumento di conducibilità, dovuta all'acqua, di $0{,}042.10^{-10}$.

Nella serie V per una concentrazione di 0,081 $^0/_0$ un aumento di $0{,}037.10^{-10}$ e per una concentrazione di 0,228 un aumento di $0{,}053.10^{-10}$.

Riassumendo e calcolando che il peso specifico dell'alcool metilico sia 0,796 si può avere anche la conducibilità molecolare.

Chiamando c il peso in grammi di acqua per 100 gr. di alcool metilico.

λ la conducibilità specifica propria dell'acqua detratto il solvente.

v il numero di litri in cui è sciolto in peso molecolare.

μ_v la conducibilità molecolare 10^{-7}.

c	λ	v	μ_v
0,081	$0{,}037.10^{-10}$	49,382	0,001827
0,228	$0{,}053.10^{-10}$	17,737	0,000940
0,545	$0{,}042.10^{-10}$	7,349	0,000308

L'andamento della conducibilità molecolare dimostra che l'acqua in soluzione nell'alcool metilico si comporta come un elettrolite e cioè la sua conducibilità molecolare aumenta con la diluizione.

Naturalmente è un elettrolite poco dissociato, ma lo è in modo apprezzabile tanto da essere, la sua dissociazione superiore, non solo a quella dell'acqua nell'acqua, ma anche a quella precedentemente calcolata dell'alcool metilico nell'alcool metilico,

Infatti sapendosi dal mio precedente lavoro ohe la velocità di migrazione degli joni dell'acqua sono rispettivamente 85,5 per l'idrogenione e 32 per l'ossidrilione il valore limite $\mu\infty$ sarà 117,5.

Se adesso con questo valore limite calcolo il grado di dissociazione m, come ho fatto precedentemente per l'alcool metilico con la nota formola $m = \frac{\mu_v}{\mu\infty}$ si ha

v	m
49,382	0,000015
17,737	0,000008
7,349	0,0000025

mentre per l'alcool metilico puro il valore della dissociazione era

0,00000060

e per l'acqua a 25° questo valore era

0,00000011

Sopra il valore della dissociazione dell'acqua in altri solventi venne da R. Löwenherz (1) pubblicato un lavoro nel luglio scorso, quando cioè da diversi mesi, io avevo in corso le presenti esperienze.

L'autore ha studiato l'influenza dell'alcool etilico sopra la dissociazione dell'acqua, adoperando il metodo della misura della forza elettromotrice degli elementi a gas già sommariamente citato in principio della presente nota.

Lo studio venne eseguito sopra otto soluzioni alcoolico acquose, la cui concentrazione era misurata per mezzo del peso specifico, partendo da un minimo di 7,4 % di alcool e arrivando alle due massime concentrazioni di 97,4 % e 99,8 %.

Le conclusioni sono le seguenti: per aggiunta di alcool all'acqua la dissociazione di quest'ultima viene fortemente diminuita, cosicchè si può dire che l'acqua agisce sulle sue stesse molecole dissociandole più fortemente, quando è sola che quando vi si è aggiunto alcool etilico. Però, quando si aggiunge poca acqua a molto alcool si ha un comportamento come se si avesse in soluzione alcoolica l'acqua, quale elettrolite debolmente dissociato; e la concentrazione degli joni è proporzionale alla radice quadrata della totale concentrazione dell'acqua.

Quest'ultima conclusione Löwenherz la dedusse dalla legge delle masse attive (2), per la quale, se c è la concentrazione dell'acqua non dissociata e c_1 e c_2 la concentrazione degli joni dell'acqua si ha

$$cK = c_1 \times c_2$$

dove K è una costante.

(1) Zeitschr. f. Phy. Chem. vol. XX, pag. 283.
(2) W. Nernst, Teoretische Chemie 1893, pag. 400.

Ma poichè $c_1=c_2=c_0$ (concentrazione della parte dissociata) ne viene che

$$cK = c_0^2$$

e conseguentemente

$$\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{c}}$$

Se si pensa poi che il valore di c in una soluzione contenente la grammimolecola è dato dalla formola seguente :

$$c = \frac{1-\alpha}{v}$$

dove $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, o grado di dissociazione, è estremamente piccolo in confronto di 1 si può considerare

$$c = \frac{1}{v}$$

per cui

$$\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{\frac{1}{v}}}$$

ovvero

$$\sqrt{K} = c_0 \sqrt{v}$$

I valori trovati da Löwenherz per $\sqrt{K}$ vanno sensibilmente diminuendo con l'aumentare della concentrazione, mentre per le due maggiori concentrazioni sono quasi uguali, per la concentrazione

$$97{,}4\ \%\ \sqrt{K} = 0{,}28 \times 10^{-7}$$

per la concentrazione di

$$99{,}8\ \%\ \sqrt{K} = 0{,}30 \times 10^{-7}$$

Sono appunto questi due ultimi risultati che gli hanno permesso la citata conclusione.

Nel mio precedente lavoro sull'alcool metilico io avevo già esposto l'opinione che l'acqua sciolta in piccola quantità nell' alcool meti-

lico si dovesse considerare come una soluzione alcoolica di un debole elettrolite e anzi attribuivo alla sua dissociazione alcune delle oscillazioni osservate nei valori della conducibilità molecolare degli elettroliti aventi con essa un jone a comune.

A proposito dell'influenza dell'acqua sulla conducibilità delle soluzioni degli elettroliti in alcool metilico scrivevo così: " Prima " di ogni altra cosa bisogna fare una distinzione fra l' acqua che " può essere nel solvente in quantità forte relativamente, cosicchè " influisce modificando sensibilmente le proprietà chimiche e le co- " stanti del solvente stesso, e le piccolissime quantità di acqua che " pur non alterando sensibilmente queste proprietà e queste co- " stanti hanno sopra i risultati un'influenza molto forte.

" Nel primo caso si deve considerare l'azione dissociante non " più di un solvente, ma di un miscuglio di solventi e nel secondo " una vera soluzione di acqua e di un elettrolite nell' alcool me- " tilico ".

Dopo di aver accennato ai lavori di Arrhenius, Stephan, Lenz, al lavoro di Holland e alle formole che dagli autori sono state proposte per calcolare a priori la conducibilità di un elettrolite in un miscuglio di solventi aggiungevo:

" Naturalmente di questa questione è inutile parlarne, perchè " in nessuno dei casi da me studiati si può essere verificato questo " fatto. Invece, quando le tracce di acqua si trovano nella solu- " zione con l'elettrolito esso può considerarsi come la *soluzione di* " *un miscuglio di elettroliti* ".

A questa stessa conclusione dunque è giunto il Löwenherz per la soluzione di acqua in alcool etilico e per considerazioni affatto diverse da quelle dalle quali io ero partito. Vediamo ora se oltre all'andamento generale esiste la stessa legge quantitativa anche per l'acqua nell'alcool metilico.

Rammento che c_0 è il numero di grammimolecole dissociate in un litro, v il numero di centimetri cubi in cui è sciolta la grammomolecola

v	$\sqrt{K} = c_0\sqrt{v}$
49,382	21×10^{-7}
17,737	19×10^{-7}
7,349	9×10^{-7}

Anche qui dunque le due soluzioni più diluite danno valori tanto vicini da potersi considerare costanti, mentre se ne allontana sensibilmente la soluzione più concentrata. Anche per le soluzioni metilalcooliche esiste lo stesso rapporto di proporzionalità che con metodo affatto diverso venne riscontrato da Löwenherz nelle soluzioni etiliche.

Quanto all' interpretazione di questi valori e al loro confronto bisogna tener conto della grande differenza esistente nell' azione jonizzatrice dell'alcool etilico in confronto di quello dell'alcool metilico, badando che questa legge stessa è una legge limite, la quale è sottoposta a moltissime cause di errore e lo stesso Löwenherz osserva che le piccole variazioni nel percentuale dell'alcool hanno una grande influenza sopra i risultati.

In ogni modo mi sembra un fatto di un certo interesse che con metodi cosi diversi si possa riscontrare una stessa regolarità

Riassumendo dunque

1° L'alcool metilico è dissociato nei suoi joni.

2° Questa dissociazione è dello stesso ordine di grandezza di quella dell'acqua che diminuisce per aggiunta di un non elettrolito.

3° Dai risultati fino ad ora ottenuti si può ritenere che l'alcool metilico sia uu poco più dissociato dell'acqua.

4° L'acqua è dissociata nell'alcool metilico e quando la soluzione è molto diluita la concentrazione degli joni è proporzionale alla radice quadrata della concentrazione totale dell'acqua.

5° La grandezza della dissociazione di pochissima acqua nell' alcool metilico sembra essere superiore a quello dell' acqua nell'acqua stessa; il fatto contrario che si osserva nell' alcool etilico è probabilmente causato dal pochissimo potere jonizzante dell'alcool etilico in confronto del metilico.

Tutto dunque fino ad ora confermerebbe l'ipotesi fatta nel mio precedente lavoro che l' acqua possa essere dissociata nell' alcool metilico e pur lasciando sospeso ogni giudizio intorno all' entità assoluta di questa dissociazione si rende sempre più probabile che questa dissociazione influisca sulla dissociazione degli elettroliti aventi con l'acqua in jone a comune.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Settembre 1896.

Uramidi, uretani ed ossametani delle fenilendiamine para e meta;

ricerche di U. SCHIFF ed A. OSTROGOVICH.

(*Giunta il 10 febbrajo 1897*).

È noto che facendo agire sopra le diamine, il cloruro di acetile, l'anidride acetica o l'acido acetico concentrato, si formano per la maggior parte i derivati diacetilici e solo in piccola quantità, come prodotti secondari, i composti monoacetilici. Spesso anzi si formano esclusivamente i derivati diacetilici.

Per la metatoluilendiamina abbiamo avuto un buon rendimento in composto monoacetilico usando l'acido acetico diluito (1). Per

(1) La monoacetiltoluilendiamina fu ottenuta per la prima volta nel 1870 dal Tiemann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 221) scaldando la base con due molecole di acido acetico concentrato e una piccola quantità di acqua. Con questo metodo però si forma sempre molta base diacetilica. Alcuni anni or sono abbiamo descritto un metodo per la preparazione del composto monoacetilico. Si adoperavano le seguenti proporzioni:

Metatoluilendiamina	30 gr. = 1	Mol.
Acido acetico concentrato	25 gr. = 1 $^2/_3$	„
Acqua	6 gr. = 1 $^1/_3$	„

Facendo bollire questa mescolanza per 6 o 7 ore in apparecchio a ricadere, por raffreddamento la massa formava un denso siroppo che dopo 12-20 ore si rapprendeva completamente in cristalli intrecciati. Questi venivano più volte cristallizzati dalla più piccola quantità possibile di acqua bollente.

In operazioni ben riuscite si ebbe fino all'87 $^0/_0$ della quantità calcclata, di base monoacetilica e solo 2 $^0/_0$ circa di base diacetilica la quale si trovava nelle ultime acque madri.

Il composto puro cristallizza in aghi, lunghi 4 a 5 centimetri che fondono a 161°,5 corretto. Tiemann trovò 158-159°, Wallach 159-160°. Il composto ha la costituzione

$$CH^3-C^6H^3\begin{cases} NH^2 & (2) \\ NH\,.\,C^2H^3O & (4) \end{cases}$$

Confr. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2210. Un altro buon metodo per la preparazione del composto monoacetilico è di fondere la base con la metà in peso di acetanide. La mescolanza fonde già a circa 70° e principia a svolgere ammoniaca a circa 110°. Si porta allora la temperatura gradatamente a 160-170° e la si mantiene per 4 a 5 ore. La massa solidificata dà già, mediante una prima cristallizzazione un prodotto purissimo.

Il composte così formato ha la stessa costituzione di quello preparato col metodo precedente. Il composto isomero (CH^3 : NH . Ac : NH^2 = 1 : 2 : 4) non si potè ottenere, neppure spingendo l'esame sino alle ultime acque madri. Anche con quosto metodo la base diacetilica non si forma che in piccolissima quantità.

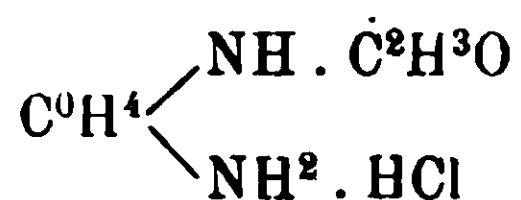
le fenilendiamine le quali vengono fornite allo stato di cloridrato, non si poteva praticamente adoperare l'acido acetico diluito; in questo caso si dimostrò eccellente l'impiego dell'acetato sodico, anche per grandi quantità. Abbiamo adoperato questo metodo per la para e per la metafenilendiamina.

I. Composti della parafenilendiamina.

Acetilparafenilendiamina.

Il dicloridrato della base che si ha dall'industria fu, in primo luogo, purificato per mezzo di varie cristallizzazioni dall'acqua. Raffreddando rapidamente una soluzione concentrata, il cloridrato cristallizza in grandi lamine, invece facendola raffreddare lentamente, cristallizza in ciuffi di lunghi aghi appiattiti, che sono sempre più o meno colorati in violetto.

Cento grammi di dicloridrato e 45-46 gr. di acetato sodico fuso furono sciolti nella quantità strettamente necessaria di acqua bollente e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa quattro ore. Per raffreddamento si separano cristalli di cloridrato della monoacetilfenilendiamina

$$C^6H^4\begin{cases} NH \,.\, C^2H^3O \\ NH^2 \,.\, HCl \end{cases}$$

i quali vengono decomposti con soluzione concentrata di carbonato sodico. Dalle acque madri del cloridrato per aggiunta di carbonato sodico in polvere ed evaporando il liquido a bassa temperatura si ottiene un'altra quantità di base monoacetilica.

Impiegando per 100 gr. di cloridrato, 90 gr. di acetato sodico fuso (2 molecole) ed operando nel modo descritto più sopra, si forma unicamente il derivato monoacetilico, il quale in questo caso si ottiene subito allo stato di base libera.

La monoacetilfenilendiamina cristallizzata più volte dall'acqua e decolorata con carbone animale forma aghi incolori, fusibili a 162-162°,5. Per lo stesso composto ottenuto per riduzione della paranitroacetanilide con ferro ed acido acetico il Nietzki (1) trovò il punto di fusione a 161°.

(1) Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 343.

Il solfato acido della base monoacetilica fu ottenuto casualmente decomponendo una soluzione del solfato neutro con cianato potassico. Dapprincipio si forma la corrispondente urea che si separa nella prima cristallizzazione evaporando un poco il liquido sopra acido solforico.

Portate a secco le acque madri nello stesso modo, ed estratto il residuo con alcool, il liquido si rapprende per raffreddamento in una massa gelatinosa appena colorata e fluorescente. Se alla soluzione alcoolica di questa si aggiunge un poco di etere, si separano piccoli aghetti incolori del solfato acido di acetilparafenilendiamina.

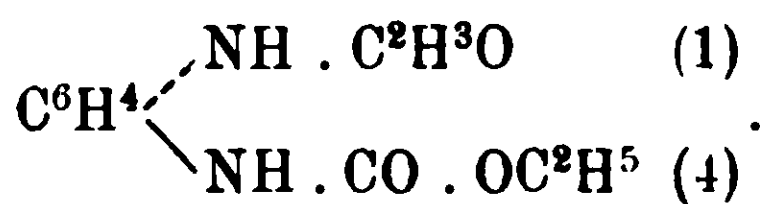
Gr. 0,1882 dettero cc. 19,4 di azoto secco a 24° e 760 mm. corrispondenti a gr. 0,02173.

	trovato	calcolato per $C^6H^4\begin{cases}NH \cdot C^2H^3O \\ NH^2 \cdot SO^4H^2\end{cases}$
N %	11,5	11,3

Il bisolfato è facilmente solubile in acqua e in alcool, insolubile in benzolo e cloroformio e si colora leggermente in roseo se si lascia esposto all'aria. Si rammollisce a 250°, fonde verso 285° con decomposizione.

La sua soluzione acquosa decompone i carbonati già alla temperatura media.

Acetamidofeniluretane (¹)

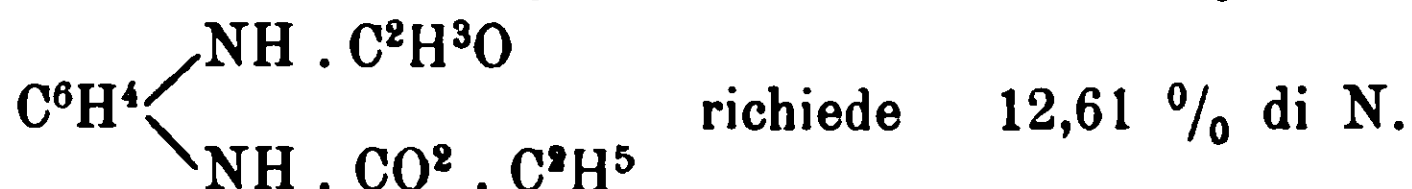
$$C^6H^4\begin{cases}NH \cdot C^2H^3O & (1) \\ NH \cdot CO \cdot OC^2H^5 & (4)\end{cases}.$$

L'acetilfenilendiamina perfettamente secca e ben polverizzata fu sospesa in etere anidro e aggiuntavi una molecola di etere clorocarbonico per ogni due molecole di amina. Il recipiente fu posto in acqua fredda e spesso agitato finchè, dopo una o due ore, non si fu trasformato il tutto in una massa bianca cristallina. In seguito, per completare la reazione, si scaldò a ricadere sul bagno maria per un' altr' ora circa e si distillò l' etere fino a completa

(¹) V. una nota preventiva nella Gazz. chim. XXIV (1894), pag. 198.

secchezza. Per sciogliere il cloridrato di acetilfenilendiamina, formatosi contemporaneamente, si digerì con poca acqua a debole calore, si aspirò alla tromba la soluzione e il residuo solido e incoloro si cristallizzò dall'alcool bollente.

Il composto più volte cristallizzato e ben decolorato con carbone animale fonde a 202°,5. Nell'acqua è appena solubile.

Gr. 0,3083 dettero cc. 33,8 di azoto secco a 14° e 759 mm. corrispondenti a gr. 0,0403, ossia 13,06 % di N.

$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} NH \,.\, C^2H^3O \\ NH \,.\, CO^2 \,.\, C^2H^5 \end{array} \right.$ richiede 12,61 % di N.

Come già trovammo per l'acetilamidotoliluretane [1] anche questo acetiluretane si saponifica facilmente se si scalda per circa un'ora con un miscuglio di 3 volumi di acido cloridrico concentrato e di un volume di acqua senza che perciò il gruppo uretane venga attaccato.

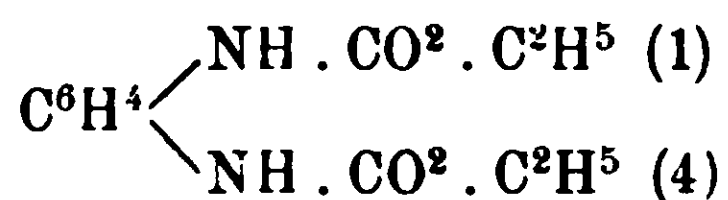
Per raffreddamento la soluzione depone aghi incolori di

Cloridrato di amidofeniluretane.

Esso è molto solubile in alcool e in acqua, insolubile in etere. Scaldato in tubicino si colora un poco sopra 190° e fonde con decomposizione a 242-244°.

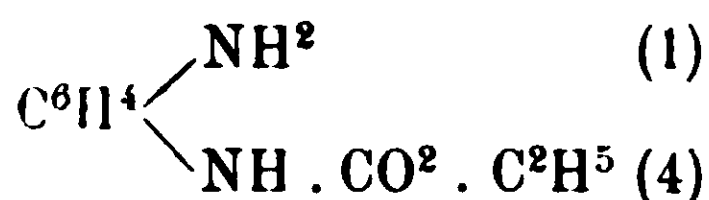
Il cloridrato di amidofeniluretane si forma anche in piccola quantità per azione dell'etere clorocarbonico sulla p-fenilendiamina. Il prodotto principale di questa reazione è il

Fenilendiuretane

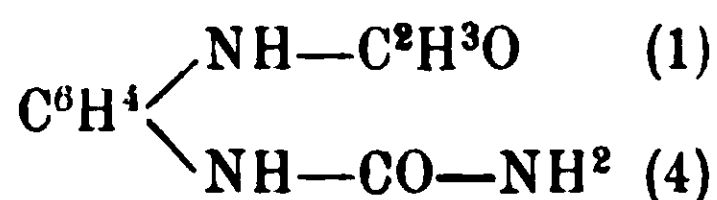
$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} NH \,.\, CO^2 \,.\, C^2H^5 \;(1) \\ NH \,.\, CO^2 \,.\, C^2H^5 \;(4) \end{array} \right.$$

il cui punto di fusione trovammo 196-196°,5 corretto.

In un preparato ottenuto da Gattermann e Wrampelmeyer [2] per azione dell'alcool assoluto sulla p-fenilendicarbimide fu osservato il punto di fusione a 193°.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, pag. 2210 (1892).
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, pag. 2605.

L' amidofeniluretane

si ottiene facilmente puro dal suo cloridrato, triturandolo prima con una soluzione, satura a caldo, di carbonato sodico e cristallizzando poi dall'acqua la polvere cristallina che si separa. Si ottengono lunghi aghi fusibil. a 72-73^0 come è accennato nella letteratura.

Acetamidofenilurea

$$C^6H^4 \begin{cases} NH—C^2H^3O & (1) \\ NH—CO—NH^2 & (4) \end{cases}$$

Alla soluzione acquosa di tre parti di cloridrato di acetilfenilendiamina si aggiunge la soluzione di due parti di cianato potassico. Si evapora prima a blando calore e poi si lascia evaporare nel vuoto su acido solforico. L' urea cristallizza in lunghi aghi che si decolorano col carbone animale. Dalle acque madri portate a secco si può con alcool estrarne una nuova quantità. È solubile in acqua ed in alcool, insolubile in etere e in benzina.

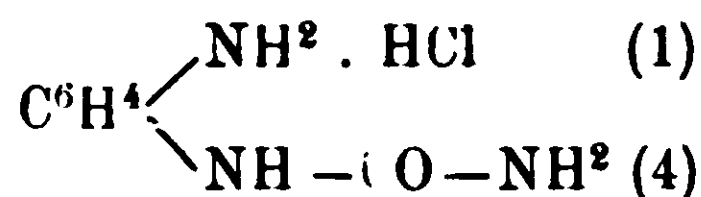
Il punto di fusione fu determinato in bagno a mercurio a 342^0 (corretto 354^0).

Gr. 0,1951 dettero cc. 37 di azoto secco a 23^0 e 755 mm. corrispondenti a gr. 0,0425, ossia 21,80 $^0/_0$ di N.

La formola richiede 21,76 $^0/_0$ di N.

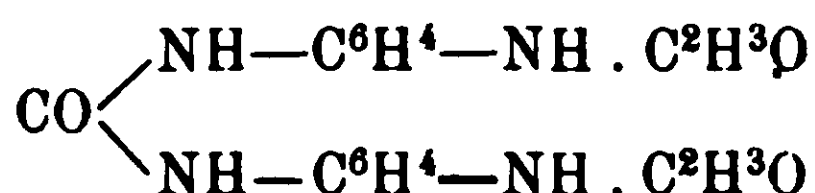
Se l' acetilamidofenilurea si scalda per una mezz' ora circa con un miscuglio di tre volumi di acido cloridrico concentrato e un volume di acqua, viene saponificata e se la soluzione è alquanto concentrata si separa per raffreddamento il

Cloridrato di amidofenilurea

$$C^6H^4 \begin{cases} NH^2 . HCl & (1) \\ NH—CO—NH^2 & (4) \end{cases}$$

in piccole scaglie, che si sciolgono alquanto anche nell'alcool e per riscaldamento carbonizzano senza fondere.

Trattando questo cloridrato con soluzione concentrata di carbonato sodico, o meglio di idrato sodico, si separa la corrispondente *amidofenilurea;* ma fortemente colorata. Se però si estrae la massa secca con benzina, si separa l'urea dalla sostanza colorante, che rimane indietro. Cristallizzata dall'etere l'urea forma scaglie incolore che fondono a 129-130° e che alla luce si colorano di nuovo rapidamente. È molto solubile in acqua ed in alcool, meno in etere e in benzolo; in questi ultimi appena più solubile a caldo che a freddo.

Bis(acetamidofenil)urea

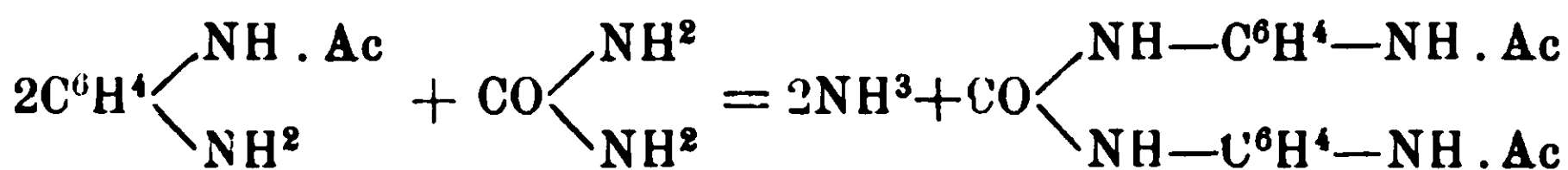
$$CO\begin{cases} NH-C^6H^4-NH\,.\,C^2H^3O \\ NH-C^6H^4-NH\,.\,C^2H^3O \end{cases}$$

Questo composto fu ottenuto cercando di preparare l'acetilamidofenilurea direttamente per fusione dell'acetilfenilendiamina con urea. Quantità equimolecolari scaldate in bagno di acido solforico cominciano a fondere verso 90°; a 120° la massa è tutta fusa e principia a svolgersi ammoniaca. Si scalda poi, agitando, per circa una mezz'ora a 135°, alla quale temperatura la massa comincia a divenir vischiosa: a misura che si fa pastosa e poi solida si scalda a poco a poco fino a 150° e si mantiene così, finchè lo sviluppo di ammoniaca è quasi cessato.

Dopo raffreddamento si tritura la massa con acido cloridrico molto allungato, si scalda quindi all'ebullizione e si filtra. Il residuo lavato con acqua e con alcool è costituito da laminette splendenti, che fondono, nel bagno a mercurio, a 334° (corretto 344°) e sono assai poco solubili nell'acqua bollente e appena negli altri comuni solventi.

Gr. 0,1346 dettero cc. 19,5 di azoto secco a 24° e 761 mm. corrispondenti a gr. 0,0225, ossia 16,72 °/₀ di N.

La formola richiede 16,67 °/₀ di N.

La reazione avviene principalmente secondo l'equazione:

$$2C^6H^4\begin{cases} NH\,.\,Ac \\ NH^2 \end{cases} + CO\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases} = 2NH^3 + CO\begin{cases} NH-C^6H^4-NH\,.\,Ac \\ NH-C^6H^4-NH\,.\,Ac \end{cases}$$

L'acido cloridrico diluito, che aveva servito per estrarre la massa

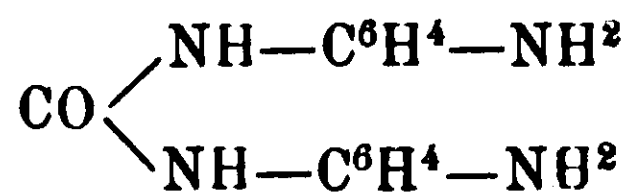
fusa, si neutralizza con carbonato sodico e quindi si evapora. Il residuo cristallizzato frazionatamente dà in principio un poco di acetilfenilendiamina inalterata solubile in acido cloridrico diluito. La parte che non vi è solubile fonde verso 350° ed è l'acetilamidofenilurea, identica al composto già prima ottenuto per mezzo del cianato potassico.

La bis(acetamidofenil)urea, bollita per dieci minuti con acido cloridrico, diluito con egual volume di acqua, vi si scioglie desacetilandosi.

Evaporato il liquido a blando calore fino a secchezza, si tritura il cloridrato, così ottenuto, con soluzione satura e fredda di carbonato sodico, che precipita la base insolubile. Questa dopo lavata ed asciugata si scioglie in alcool bollente e si decolora con carbone animale.

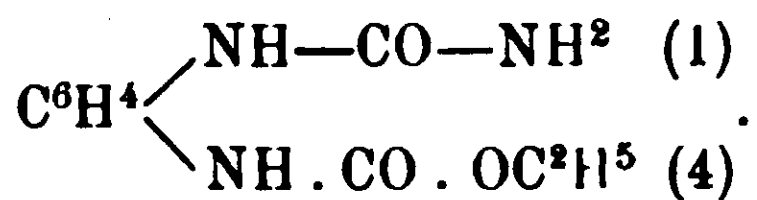
Concentrando la soluzione, cristallizza per raffreddamento la

Bisamidofenilurea

$$CO\begin{cases} NH-C^6H^4-NH^2 \\ NH-C^6H^4-NH^2 \end{cases}$$

in aghetti laminari, di splendore setaceo, che nell'alcool freddo si sciolgono solo mediocremente. Il composto è identico a quello che Fleischer e Nemes ([1]) ottennero per riduzione della tetranitrocarbanilide con cloruro stannoso.

È degna di nota la facilità con cui il composto sublima; anche in tubicini, completamente immersi nel bagno di acido solforico, non siamo riusciti a fonderlo.

Uramidofeniluretane

$$C^6H^4\begin{cases} NH-CO-NH^2 \ (1) \\ NH.CO.OC^2H^5 \ (4) \end{cases}.$$

Mescolando soluzioni fortemente raffreddate di quantità equimolecolari di cloridrato di amidofeniluretane e di cianato potassico, il

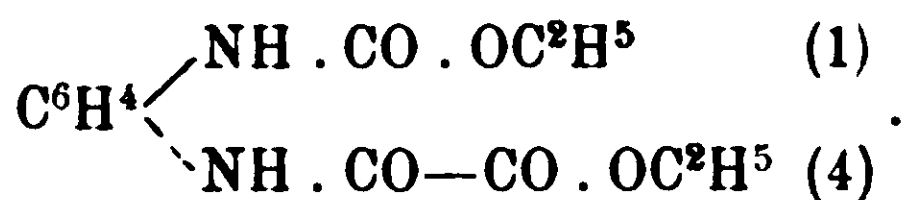
([1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, pag. 1297 (1877).

tutto si rappiglia in una massa gelatinosa opaca formata da minutissimi cristalli. Il composto suddiviso e ben lavato è poco solubile nell'acqua, ma molto nell'alcool. Per raffreddamento lento della soluzione alcoolica si ottengono piccoli prismi trasparenti che fondono a 197-198°

Gr. 0,2112 dettero cc. 34,5 di azoto secco a 23° e 757 mm. corrispondenti a gr. 0,0397, ossia 18,82 °/₀ di N.

La formola richiede 18,83 °/₀ di N.

Uretanofenilossametane [1]

$$C^6H^4\begin{cases} NH\,.\,CO\,.\,OC^2H^5 & (1) \\ NH\,.\,CO{-}CO\,.\,OC^2H^5 & (4) \end{cases}.$$

Una soluzione di amidofeniluretane in alcool al 95 °/₀ fu fatta bollire a ricadere per circa due ore con poco più della quantità equimolecolare di etere ossalico. Per raffreddamento si separa una piccola quantità di una sostanza polverulenta. Il liquido filtrato fu fatto evaporare nel vuoto e rimase una massa cristallina colorata in bruno e imbevuta di etere ossalico. Questo fu eliminato comprimendo la sostanza fra doppi di carta bibula e la massa fu estratta con benzolo bollente, che lasciò indietro la sostanza colorante. Per evaporazione spontanea della soluzione benzolica si ottiene il composto in fiocchi incolori. Se si sciolgono questi fiocchi nella più piccola quantità possibile di alcool, nel quale solvente sono molto solubili, si aggiunge un egual volume di acqua, si ridiscioglie col riscaldamento il precipitato che si forma e quindi si lascia raffreddare molto lentamente, si ottengono aghetti appiattiti che fondono a 131-132°.

Gr. 0,2231 dettero gr. 0.4576 di CO^2 e gr. 0,1203 di H^2O corrispondenti a gr. 0,1248 di C e gr. 0,0134 di H.

Gr. 0,3170 dettero cc. 27 di azoto secco a 20° e 758 mm. corrispondenti a gr. 0,0315 di N.

(1) V. una nota preventiva. Orosi 1894, p. 109.

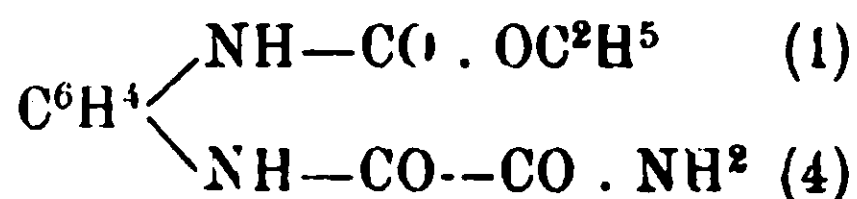
E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
C=	55,94	55,71
H=	5,99	5,71
N=	9,95	10,00

Se la sostanza rimasta indietro nel trattamento con benzolo bollente, come è accennato più sopra, si fa cristallizzare dall' alcool acquoso e si decolora il più possibile con carbone animale, si può ottenere, per raffreddamento, una piccola quantità di un composto appena cristallino fusibile a 180^0, che però non fu possibile di caratterizzare ulteriormente stante la piccola quantità che era a nostra disposizione.

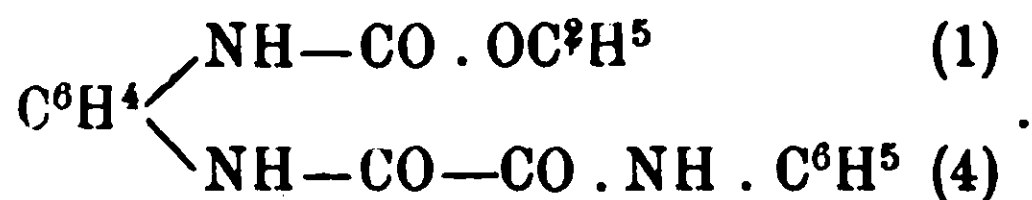
Se l'uretanofenilossametane si scioglie in poco alcool e si tratta con ammoniaca alcoolica, il tutto si rapprende in una massa bianca polverulenta di

Uretanofenilossamide

$$C^6H^4 \begin{cases} NH-CO\,.\,OC^2H^5 & (1) \\ NH-CO-CO\,.\,NH^2 & (4) \end{cases}.$$

Purificata cristallizzandola dall' alcool, in cui peraltro anche a caldo è poco solubile, fonde con decomposizione a 301-302^0.

In modo analogo fu ottenuta per mezzo dell'anilina la

Uretanofenilossanilide

$$C^6H^4 \begin{cases} NH-CO\,.\,OC^2H^5 & (1) \\ NH-CO-CO\,.\,NH\,.\,C^6H^5 & (4) \end{cases}.$$

L'uretanofenilossametane si scioglie assai facilmente a caldo nella quantità equimolecolare di anilina. Dopo una mezz' ora circa di ebullizione cominciano a formarsi dei piccoli cristalli alla superficie del liquido. Allora si lascia freddare e la massa gelatinosa, così ottenuta, si scioglie in alcool bollente in cui è difficilmente solubile. Per raffreddamento si ottengono fiocchi di aghetti microscopici i quali sul bagno a mercurio fondono a 340^0 (corr. 351^0).

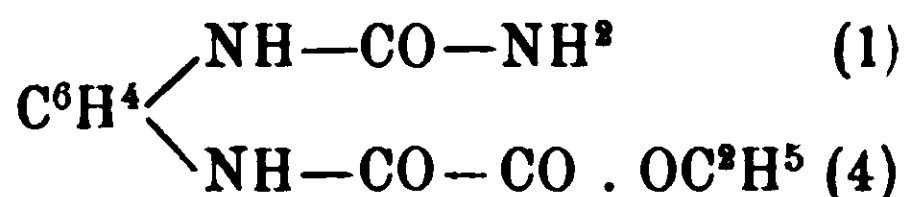
Il composto è appena solubile in acqua e benzolo.

Gr. 0,0891 dettero cc. 10,1 di azoto secco a 22° e 754 mm. corrispondenti a gr. 0,0115, ossia 12,93 % di N.

La formola richiede 12,87 % di N.

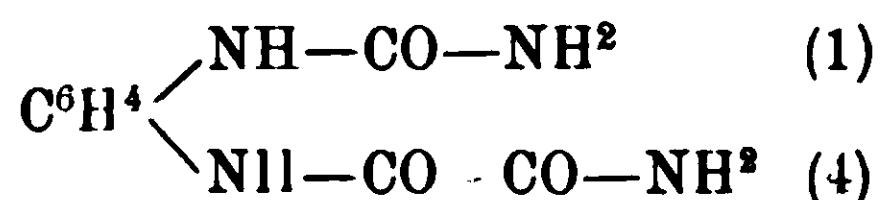
L'isomero della uretanofenilossamide sopra descritta, cioè

l' Uramidofenilossametane

$$C^6H^4\begin{matrix} \diagup NH-CO-NH^2 & (1) \\ \diagdown NH-CO-CO\,.\,OC^2H^5 & (4) \end{matrix}$$

fu ottenuto riscaldando per circa un'ora l'amidofenilurea con etere ossalico, seguendo esattamente il metodo di preparazione dell'uretanofenilossametane dall' amidofeniluretane. Il prodotto greggio fu dapprima estratto con benzolo e la sostanza, ottenuta per evaporazione di questo solvente, fu fatta quindi cristallizzare dall'alcool acquoso. Si ebbero così piccoli aghi incolori, che si colorano leggermente all'aria e fondono a 210-211°.

Questo composto è molto solubile nell' alcool, poco nell' acqua, insolubile nell'etere. La soluzione in alcool trattata con ammoniaca alcoolica dà subito la corrispondente

Uramidofenilossamide

$$C^6H^4\begin{matrix} \diagup NH-CO-NH^2 & (1) \\ \diagdown NH-CO-CO-NH^2 & (4) \end{matrix}$$

in forma di polvere bianca infusibile, appena solubile in alcool boilente.

Nella tabella seguente si trovano riuniti sinotticamente i composti descritti in questa prima parte del lavoro.

Cloridrato di p-fenilendiamina
Cloridrato di acetilfenilendiamina
Acetilfenilendiamina 162-162°,5
Acetilamidofeniluretane 202°
Fenilendiuretane 196°
Acetilamidefenilurea 354° corretto
Bis(acetilamidofenil)urea 344° corretto
Cloridrato di amidofeniluretane 242-244°
Amidofeniluretane 72-73°
Amidofenilurea 129-130°
Bisamidofenilurea (subl.)
Uramidofeniluretane 197-198°
Uretanofenilossametane 181-182°
Urâmidefenilossametane 210-211°
Uretanofenilossamide 301-302°
Uramidofenilossamide (infusibile)
Uretanofenilossanilide 351° corretto

II. Composti della metafenilendiamina.

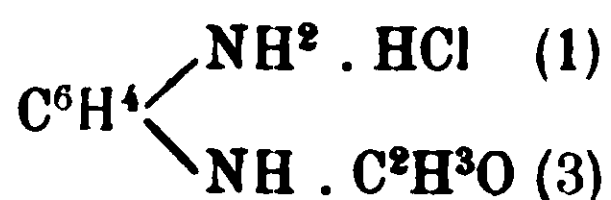
Scopo nostro era di eseguire la stessa serie di sistematiche trasformazioni anche coll metafenilendiamina; ma si osservò subito che in questo caso le reazioni non avvengono così nette come col composto para.

Dal cloridrato di metafenilendiamina, come si ha dall' industria e che dobbiamo alla cortesia della Casa A. Gerber & C.° di Basilea, fu eliminato lo stagno con gas solfidrico e fu evaporata la soluzione in una corrente del medesimo gas. La soluzione concentrata dette il cloridrato come una massa compatta grigio piombo, internamente formata da grandi lamine, che alla luce si colorano dapprima in violetto e in ultimo diventano quasi nere.

Monoacetil-m-fenilendiamina.

La trasformazione del dicloridrato della base in cloridrato del composto monoacetilico per mezzo dell'acetato di sodio avviene già meno facilmente e meno nettamente che non col composto *para*. Siccome il composto che si forma è facilmente solubile, e rimane sciolto, si deve aggiungere alle quantità equimolecolari del dicloridrato e di acetato sodico una quantità alquanto più grande di acqua. Operando sopra quantità abbastanza grandi la trasformazione avviene molto più lentamente e, a causa della maggior durata dell'ebullizione che è necessaria, si formano prodotti secondari molto colorati, che rendono più difficile la ulteriore purificazione del prodotto. Concentrando la soluzione, si separa a poco a poco la maggior parte del cloruro sodico formatosi. La soluzione concentrata comincia a cristallizzare dopo parecchi giorni. Il rendimento ascende, al massimo, alla metà del dicloridrato puro impiegato.

Il *cloridrato di acetil-m-fenilendiamina*

$$C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \,.\, HCl & (1) \\ NH \,.\, C^2H^3O & (3) \end{cases}$$

forma una massa cristallizzata rossastra, che si colora intensamente all'aria; è facilmente solubile in acqua, un po' meno in alcool, in-

solubile in etere, benzolo e ligroina. Rammollisce a circa 194°, ma il suo vero punto di fusione non è determinabile con esattezza.

Il cloro fu determinato bruciando la sostanza con carbonato sodico in doppio crogiolino di platino.

I. gr. 0,0744 consumarono cc. 4,06 di soluzione $\frac{Nor}{10}$ di nitrato di argento corrispondenti a gr. 0,0144 di cloro.

II. gr. 0,0906 consumarono cc. 4,90 di soluzione $\frac{Nor}{10}$ di nitrato di argento corrispondenti a gr. 0,0174 di cloro.

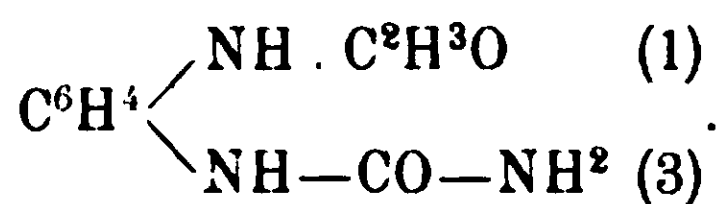
	trovato	calcolato
Cl %	19,37	19,03
	19,20	

L' eccesso di cloro proviene da una piccola quantità di cloruro sodico ancora mescolato.

L' acetil-m-fenilendiamina, ottenuta triturando il suo cloridrato con una soluzione concentrata di carbonato sodico forma una massa resinosa colorata, appena solubile nella soluzione del cloruro sodico formatosi. Da questo prodotto greggio si ottiene il composto puro estraendolo con una miscela di alcool e di etere. Per evaporazione del solvente rimase un siroppo colorato che, tenuto per varie settimane nel vuoto secco, si fece solido ma non cristallino. Esso cede solo con molta lentezza l' umidità rimasta aderente. Si rammollisce verso 70° e si altera a poco a poco già a 100°. È facilmente solubile nell'alcool, un po' meno nell'acqua e nell'etere, insolubile nella ligroina. Il preparato non era adattato per farne l' analisi, ma, per mezzo di reazioni convenienti, fu accertato che il composto così ottenuto era realmente la base monoacetilata. Dalla soluzione in etere anidro del composto, privo il più possibile di acqua, esso si può ottenere in parte cristallino come fu osservato da O. Wallach ed E. Schulze [1].

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, pag. 3020.

m-Acetamidofenilurea

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} NH \,.\, C^2H^3O & (1) \\ NH-CO-NH^2 & (3) \end{array} \right. .$$

Alla soluzione acquosa concentrata e raffreddata di 15 gr. di cloridrato di acetilfenilendiamina furono aggiunti 12 gr. di cianato potassico ; quindi , dopo un certo tempo . fu filtrato il liquido per separare una sostanza cristallina fortemente colorata che si era deposta in principio e la soluzione limpida fu concentrata in parte a blando calore e in seguito sopra acido solforico. L'urea si separa a poco a poco in forma di una polvere cristallina rossastra. Dalle ultime cristallizzazioni, in cui si trova mescolato del cloruro di sodio, l'urea viene estratta con alcool concentrato. Cristallizzata da acqua leggerissimamente acidulata con acido cloridrico e decolorata con carbone animale, l'urea forma aghi rossastri fusibili a 225°. È insolubile in etere, benzolo e ligroina, facilmente solubile in acqua ed in alcool, ma quest'ultima soluzione si colora iacilmente all'aria. È meno solubile in alcool metilico, ma da questo solvente cristallizza quasi incolora.

I. gr. 0,1220 dettero cc. 21,8 di azoto secco a 10°,1 e 750 mm. corrispondenti a gr. 0,02594 di N.

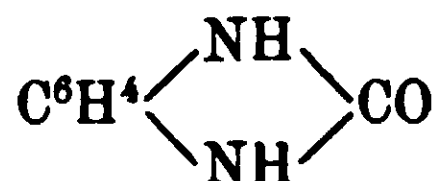
II. gr. 0,0984 dettero cc. 17,5 di azoto secco a 8°,4 e 755 mm. corrispondenti a gr. 0,02108 di N.

	trovato	calcolato
N %	21,26	21,76
	21,42	

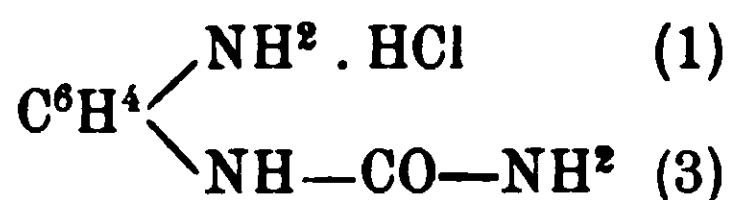
Nella preparazione di quest'urea e nelle successive cristallizzazioni della medesima si depone una polvere più o meno colorata che si scioglie appena nell'alcool bollente, ma viene da questo decolorata in modo che si ottiene in fine una polvere gialla. Fra gli ordinari solventi l'unico che la sciolga è l'acido acetico bollente. Dalla soluzione in acido solforico concentrato e freddo riprecipita nalterata per aggiunta di acqua. Comincia a decomporsi al disopra

di 300°. Le sue proprietà pare corrispondano a quelle della

m-fenilenurea

$$C^6H^4 \begin{matrix} / NH \backslash \\ \backslash NH / \end{matrix} CO$$

descritta da Michler e Zimmermann (1).

Cloridrato di m-amidofenilurea

$$C^6H^4 \begin{matrix} / NH^2 . HCl \quad (1) \\ \backslash NH—CO—NH^2 \quad (3) \end{matrix}$$

L'acetilamidofenilurea si scioglie in pochissima acqua, vi si aggiunge un terzo del suo volume di acido cloridrico e si fa bollire per circa dieci minuti. La saponificazione avviene già a temperatura media se si tritura l'urea acetilata sotto acido cloridrico al 10 % circa e si lascia quindi la massa in riposo da 18 a 24 ore. Il prodotto cristallino greggio si decolora con carbone animale e si cristallizza da alcool assoluto. Si ottengono lamine di lucentezza setacea che fondono a 281-282° e sono molto solubili in acqua, poco in alcool, insolubili in etere, benzolo e ligroina.

Il cloro fu determinato in due campioni ottenuti coi due metodi suaccennati.

I. gr. 9,1246 consumarono cc. 6,5 di soluzione $\frac{Nor}{10}$ di nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,02308 di cloro.

II. gr. 0,1089 consumarono cc. 5,8 di soluzione $\frac{Nor}{10}$ di nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,02059 di cloro.

	trovato	calcolato
Cl %	18,52	18,93
	18,91	

Trattando il cloridrato con una soluzione concentrata di carbo-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, pag, 2177.

nato sodico si separa la

m-amidofenilurea

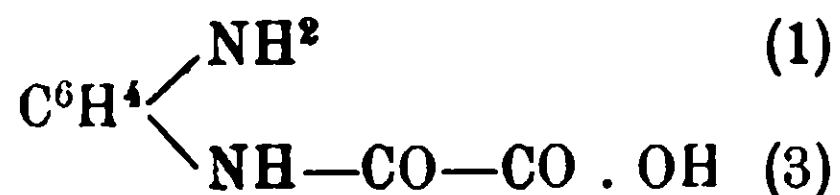
libera che viene isolata estraendo parecchie volte la massa con una miscela di etere e alcool. Il composto, che è molto solubile nell'acqua e nell'alcool, poco nell'etere e nel benzolo non si potè fare cristallizzare completamente; la maggior parte si rapprese, disseccandosi, in una massa vetrosa.

Molti altri tentativi furono fatti per raggiungere, coi derivati della m-fenilendiamina, trasformazioni simili a quelle avute coi derivati *para*, ma in questo caso non si ebbero che composti poco bene caratterizzati, dei quali tralasciamo la descrizione.

Dalla reazione fra cloridrato di m-fenilendiamina e benzoato sodico in soluzione acquosa si ebbe solo cloruro sodico, acido benzoico e la base libera. Anche fondendo un eccesso della base con acido benzoico non si ottenne il derivato monobenzoilico, ma una certa quantità di una polvere cristallina splendente, insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico, poco solubile nell'alcool, facilmente nell'acido acetico glaciale bollente, che fonde a 240° e che per il suo comportamento corrisponde alla *dibenzoilfenilendiamina* descritta da Ruhemann [1].

Durante queste ricerche fu preparato anche

l'acido m-amidofenilossammico

$$C^6H^4\begin{cases} NH^2 & (1) \\ NH-CO-CO\,.\,OH & (3) \end{cases}$$

già descritto da Klusemann [2] e per riprova se ne determinò l'azoto.

Gr. 0,1204 dettero cc. 15,4 di azoto secco a 15°,2 e 768 mm. corrispondenti a gr. 0,01842, ossia 15,30 % di N.

La formola richiede 15,55 % di N.

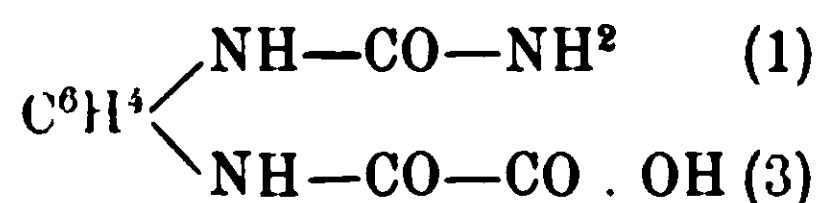
[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, pag. 2652.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges, 7, pag. 1263.

Dalla sua soluzione diluita in poca ammoniaca fu ottenuto, per precipitazione frazionata in fiocchi formati da aghi microscopici che fondono con decomposizione a 225°. Sciolto nell' acido acetico glaciale caldo, cristallizzò, per raffreddamento, solo l'acido libero. Invece esso si combina coll'acido cloridrico formando un cloridrato che cristallizza in aghi, poco solubili nell' acqua fredda e che cominciano a decomporsi sopra 300°.

L' *amidofenilossamato potassico* si ottiene trattando l' acido finamente polverizzato con potassa alcoolica, lavando la polvere con alcool e facendo cristallizzare da alcool un poco diluito. Forma lamine gialle che si sciolgono molto facilmente in acqua e si decompone verso 270°.

Se il sale potassico si scalda con un piccolo eccesso di urea per tre ore in bagno di acido solforico a 130°, e in ultimo a 145°, si sviluppa ammoniaca e la massa raffreddata si scioglie facilmente nell'acqua. Per aggiunta di acido cloridrico si forma un precipitato giallo che cristallizza da poca acqua calda in piccoli aghi. Lo stesso composto si può anche avere dall'acido amidofenilossammico e cianato di potassio; solo che, in questo caso, il rendimento è assai più piccolo.

L'acido uramidofenilossammico

$$C^6H^4\begin{cases} NH-CO-NH^2 \quad (1) \\ NH-CO-CO\ .\ OH\ (3) \end{cases}$$

è abbastanza solubile a caldo nell'acqua e nell'alcool; fonde a 230°.

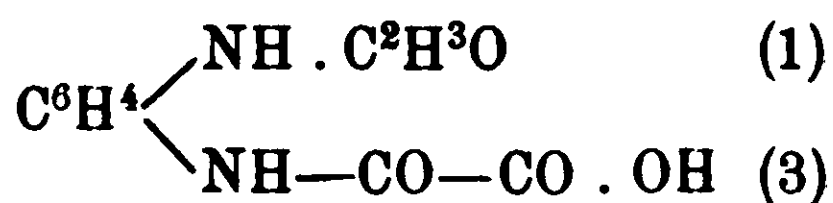
Gr. 0,1054 dettero cc. 16,2 di azoto secco a 16° e 769 mm. corrispondenti a gr. 0,01935, ossia 18,36 % di N.

Dalla formola si calcola 18,82 % di N.

Si è detto più sopra che l'acido m-amidofenilossammico cristallizza inalterato dalla soluzione nell'acido acetico caldo. Se l' acido polverizzato si aggiunge invece a poco a poco a un eccesso di *anidride* acetica e quindi si scalda lentamente, in bagno di acido solforico, sino 140-150°, si ottiene una massa spugnosa molto rigonfiata, che sott' acqua indurisce lentamente. Sciogliendo questa massa in ammoniaca molto diluita, e precipitando frazionatamente

coll'acido cloridrico allungato si ottiene

l'acido acetamidofenilossammico

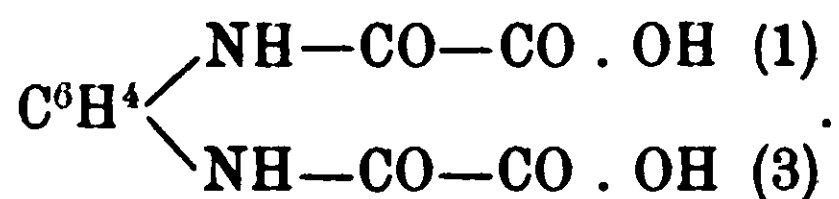
$$C^6H^4\begin{cases} NH\,.\,C^2H^3O & (1) \\ NH{-}CO{-}CO\,.\,OH & (3) \end{cases}$$

in fiocchi gialli, che si disseccano in una massa polverulenta. Questa non si scioglie più negli acidi diluiti, solo poco nell'acqua e nell'alcool, e invece facilmente negli alcali diluiti. La soluzione acquosa ha reazione acida.

Gr. 0,1476 dettero cc. 16,4 di azoto secco a 20°,6 e 756 mm. corrispondenti a gr. 0,01896, ossia 12,84 % di N.

La formola richiede 12,62 % di N.

Il composto fonde a 125° e principia a decomporsi già al disopra di 130°.

Acido m-fenilendiossammico

$$C^6H^4\begin{cases} NH{-}CO{-}CO\,.\,OH & (1) \\ NH{-}CO{-}CO\,.\,OH & (3) \end{cases}.$$

È stata accennata più sopra la difficoltà di ottenere pura e in special modo completamente secca la m-acetilfenilendiamina. Un preparato ancora manifestamente molto umido, fatto bollire a ricadere, in soluzione alcoolica, per un giorno circa, con la quantità equimolecolare di etere ossalico non si trasformò nel corrispondente *etere* ossammico, ma, con riproduzione di acido acetieo e di alcool, dette gli *acidi* ossalici copulati.

Il prodotto della reazione, evaporato a bagno maria, dette una massa vischiosa rossastra la quale si scioglie solo parzialmente in alcool, mentre la sostanza che non vi è solubile viene estratta dall'acido acetico concentrato e bollente.

La parte facilmente solubile in alcool si può riprecipitare dalla soluzione alcoolica concentrata per aggiunta di acqua. Il composto, purificato più volte in questa guisa, mostra ancora in soluzione una forte fluorescenza giallo-verdastra ehe peraltro può essere eliminata per ebullizione con carbone animale. Si ottengono allora croste cristalline ancora colorate in giallo chiaro che, asciugate,

non si alterano affatto, ma, tenute umide all' aria, si fanno rapidamente di color bruno.

Gr. 0,1963 dettero cc. 19 di azoto secco a 14°,5 e 759 mm. corrispondenti a gr. 0,02247, ossia 11,4 % di N.

La formola richiede 11,1 % di N.

L'acido si scioglie facilmente negli alcali diluiti e può essere riprecipitato, neutralizzando la soluzione non diluita di un suo sale alcalino. La soluzione dell'acido neutralizzata con ammoniaca perde, per evaporazione, una parte della base, con formazione dell' acido libero. La sua bibasicità fu determinata alcalimetricamente. L'intenso sapore dolce, che fu notato per i sali dell'acido diossammico della m-toluilendiamina [1], non si ha nei sali dell' acido m-fenilendiossammico. L'acido fonde con decomposizione verso 240°.

La parte del prodotto greggio della reazione che, come si è detto, era insolubile in alcool, ma che si poteva estrarre mediante l'acido acetico concentrato, si poteva ottenere soltanto in forma di polvere ancora intensamente colorata, che non possiede le proprietà di un acido, che non sviluppa ammoniaca con soluzione bollente di potassa e che scaldata in tubicino fonde poco al disopra di 300°.

Contiene in media sopra 100 parti :

$$C = 55,2 \qquad H = 4,7 \qquad N = 11,2.$$

Il composto sembra essere un'ossamide sostituita complessa ma siccome non si potè purificare completamente ne abbiamo abbandonata ogni ulteriore ricerca.

Queste ricercho sui derivati della m-fenilendiamina sono state eseguite con la collaborazione del dottor F. Meiners.

Firenze. Laboratorio di Chimica generale.

---

[1] Schiff e Vanni, Lieb. Ann. 263, 345.

La crioscopia applicata all'analisi dei latti;

di E. CARLINFANTI.

(*Giunta il 7 febbrajo 1897*).

La crioscopia che ha recato tanti vantaggi per la risoluzione di molti problemi di chimica organica ed inorganica, ha fino ad ora ricevuto pochissime applicazioni per risolvere problemi di chimica bromatologica.

Il Garelli ed il Carcano ([1]) primi applicarono il metodo per distinguere i burri naturali da quelli artificiali determinando complessivamente il peso molecolare dei loro gliceridi, usando come solvente il benzolo.

I risultati ottenuti non furono però molto soddisfacenti.

Nell'ottobre scorso E. Beckmann ([2]) studiando le proprietà fisiche delle sostanze alimentari, trovò nel latte che il punto di congelamento era di —0,554, e che nell'inverno si abbassa fino a —0,58. Però il lavoro non avendo che interesse puramente scientifico non venne applicato nei casi speciali di frodi nei latti.

In seguito il Winter ([3]) in uno studio fisiologico tentò di applicare questo metodo per indagare l'innacquamento del latte e stabilì che nel latte, qualunque sia la sua densità ed il suo residuo secco, il punto di congelamento è invariabile, poichè lo trovò sempre di —0,55 in tutte le stagioni, e che l'aggiunta di acqua determina un abbassamento termometrico proporzionale; concludeva quindi che applicando una sua formola, avendo per dati la densità e l'estratto di un latte, dal punto di congelamento si può determinare il per cento di acqua aggiunta a scopo di frode.

Ora considerando i risultati ottenuti dai suddetti autori ed i vantaggi che la rapidità del metodo avrebbero potuto arrecare alla vigilanza igienica e sanitaria del latte, ho voluto anch'io fare una serie di determinazioni sui latti di Roma per vedere quanto poteva ritrarsene dalla sua applicazione.

Adottai per le esperienze l'apparecchio descritto da Beckmann ([4])

([1]) Garelli e Carcano, Stazioni sperim. agr. ital., 1893, vol. XXV, pa. 77.
([2]) " Forscbungsberichten uber le bensmittel " (ottobre 1895).
([3]) Bullottin de la Société cbimique, N. 24 1895 e N. 8 1896.
([4]) Beckmann, Zeitschrift für Physicalische Chemie, II, 1888, 638 e 715.

col termometro a scala arbitraria diviso in centesimi di grado. Il tubo in cui trovasi la soluzione, è immerso in un altro tubo più grande pieno di alcool che è circondato dalla miscela frigorifera, che manteneva a temperatura tra i 2-3 gradi circa inferiore a quella di congelamento; il liquido in mezzo al quale sta immerso il bulbo del termometro che misura la temperatura di congelamento, veniva continuamente agitato da uu piccolo agitatore di vetro mosso da una turbinetta ad acqua posta perpendicolarmente.

Per ogni serie di esperienze venne fissato lo zero del termometro. Per evitare il forte sovraraffreddamento si aggiungeva il cristallino. della stessa soluzione, facendolo cadere nella miscela a tempo opportuno, cioè in modo che la sovrafusione fosse inferiore a circa —0°,5 del punto di congelamento. Per una stessa soluzione furono fatte più determinazioni, le quali dettero risultati sufficientemente concordanti, la differenza non raggiunse che raramente un massimo di 0°,01.

Nel primo prospetto che segue, sono indicate la natura e la provenienza del prodotto, alcuni dati analitici che più comunemente soglionsi fare per l'apprezzamento di un latte, cioè la densità, presa colla bilancia Westphal, il grasso valutato coll'apparecchio Marchand [1], l'estratto per pesata, l'acidità valutata direttamente in acido lattico su 10 cc. di prodotto.

Nel secondo prospetto sono i punti di congelamento del prodotto genuino e quelli delle rispettive diluizioni preparate coll'aggiunta di acqua; nell'ultima colonna è calcolato il coefficiente di abbassamento per l'acqua aggiunta sul prodotto genuino.

Le varie diluizioni si sono fatte nello stesso tubo, aggiungendo a 10 cc. del prodotto, misurati esattamente vari cc. di acqua calcolando il per cento dell'addizione, la miscela era poi resa omogenea coll'agitatore.

Il siero è stato preparato aggiungendo a 100 cc. di latte 1 cc. di una emulsione acquosa di caglio al 10 % e quindi la miscela agitata si teneva 5 minuti a b. m. bollente con apparecchio a ricadere, poi raffreddata veniva rapidamente filtrata su carta asciutta.

(1) Girard-Fremy, Enciclopedia chimica t. X, 1894.

	Provenienza	Densità a 15° cent.	Acidità in acido lattico per cento	Grasso per cento	Estratto secco per cento	Osservazioni
Latte di Vacca (a)	Stalla (in città)	1032,4	0,1379	2,85	13,315	Da 8 vacche.
» » (b)	»	1031,8	0,1417	3,05	12,893	Da una sola vacca.
» » (c)	Pascolo	1030,7	0,1245	3,56	14,021	»
» » (d)	»	1030,1	0,1422	3,82	14,152	Da parecchie vacche.
» » (e)	Rivendita in città	1032,5	0,1735	3,12	13,751	»
» (f)	Stalla in (città)	1036,0	0,2082	1,96	11,630	Scremato da parecchie vacche.
» » (g)	»	1030,2	0,1563	3,43	13,896	Da parecchie vacche.
» Pecora (h)	Stalla aperta (capanna)	1040,1	0,0937	>1,26	18,300	La pecora che fornì il latte era sgravata da 50 giorni, custodita nei Laboratori scientifici della Sanità (Sez. Batt.) e sottoposta ad esperienze sulla sieroterapia.
» » (i)	»	1041,3	0,1145	>1,26	18,178	
» Asina (l)	Stalla in (città)	1034,5	0,0887	>1,26	10,700	Da 4 mesi sgravata.
» » (m)	»	1034,1	0,0543	>1,26	9,885	»
» Capra (n)	Pascolo	1034,0	0,1350	3,82	13,63	
» Donna (o)	. . . .	. . .	. . .	. . .	. . .	
» Vacca (p)	Stalla (in città)	1030,0	0,0987	3,01	12,035	

Latte (**a**) *punto di congelamento — 0°,55*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.
16,66	0,46	0,054
33,33	0,36	0,057
47,36	0,31	0,050
58,33	0,25	0,051
64,29	0,22	0,051

Latte (**a**) *punto di congelamento — 0°,57 dopo 48 ore acid. (in ac. lattico) 0,4582 %*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.
13,04	0,49	0,061
23,07	0,43	0,060
31,03	0,41	0,051
44,40	0,34	0,051
62,96	0,25	0,050

Latte (**b**) *punto di congelamento — 0°,55*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.
5,66	0,52	0,053
13,40	0,48	0,050
20,00	0,42	0,065
26,40	0,40	0,057
39,02	0,30	0,064

Latte (**b**) *punto di congelamento — 0°,56 dopo 48 ore acid. (in ac. lattico) 0,3937 %*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.
16,66	0,46	0,060
37,50	0,33	0,061

Latte (**c**) *punto di congelamento — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.
11,50	0,72	0,052
35,06	0,37	0,059

Latte (**d**) *punto di congelamento — 0°,57*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.
0,09	0,52	0,055
16,66	0,47	0,060
28,57	0,40	0,059
37,50	0,36	0,056
50,00	0,30	0,054

Latte (**d**) *punto di congelamento — 0°,58 dopo 24 ore acid. (in ac. lattico) 0,2070 %*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta di latte.
9,09	0,52	0,066
16,66	0,48	0,060
28,57	0,42	0,056
37,50	0,37	0,056
50,00	0,30	0,056

Latte (**e**) *punto di congelamento — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta di latte.
13,04	0,51	0,053
23,07	0,45	0,056
37,50	0,39	0,056
52,40	0,30	0,053

Latte (**f**) *punto di congelamento — 0°,57*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta di latte.
13,04	0,50	0,053
23,07	0,43	0,060
28,57	0,39	0,063
37,50	0,36	0,056
48,51	0,31	0,053

Latte (**f**) *dopo 48 ore in recipiente aperto punto di congelamento — 0°,72*

Siero del latte **d** *punto di cong. — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta di latte.
16,66	0,48	0,060
33,33	0,39	0,057
41,17	0,36	0,053
66,66	0,21	0,055

Siero del latte **f** *punto di cong. — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta di latte.
9,09	0,52	0,066
11,50	0,52	0,052
33,33	0,39	0,057
50,00	0,30	0,056

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic. di abbassamento per ogni 10 % di acqua aggiunta al latte.

Siero separato spontaneamente dal latte a *dopo 10 giorni e filtrato*

Acidità (in acido lattico) 0,8432 %

punto di cong. —0°,80

Latte (g) *punto di cong. — 0°,55*

(aggiunta di acqua potabile, marcia)

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,50	0,055
16,66	0,46	0,054
23,07	0,41	0,060
28,57	0,38	0,059
33,33	0,36	0,057
37,50	0,34	0,056
41,17	0,31	0,058

Latte (h) *punto di congelamento — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,52	0,066
23,07	0,43	0,065
37,50	0,35	0,061

Latte (i) *punto di congelamento — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,52	0,066
23,07	0,44	0,060
28,57	0,42	0,055
35,48	0,40	0,050
48,71	0,33	0.051
58,33	0,24	0,058

Latte (l) *punto di congelamento — 0°,59*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,54	0,055
16,66	0,50	0,054
23,07	0,47	0,052
28,57	0,44	0,052
33,33	0,40	0,057
41,17	0,38	0,051
47,36	0,34	0,052

Latte (m) *punto di congelamento — 0°,59*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,54	0,055
23,07	0,47	0,052
33,33	0,41	0,054
41,17	0,38	0,051
47,36	0,35	0,050

Latte (n) *punto di congelamento — 0°.58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,53	0,055
23,07	0,46	0,052
33.33	0,41	0,051
41,17	0,37	0,051
47,36	0,35	0,050
52,38	0,32	0,049

Latte (o) *pnnto di congelamento — 0°,58*

Concentrazione	Punto di congelamento	Coeffic.
9,09	0,53	0,055
37,50	0,39	0,050
52,38	0,31	0.051

Soluzione di lattosio (α) *al 9 %*

punto di cong. — 0°,58.

Latte (p) *punto di congelamento — 0°,56*

Concentrazione		Punto di congelamento
33,33	della soluz. α	0,57
50,00	della soluz. α	0,58

Si vede dai risultati sopra scritti come il punto di congelamento, nei vari latti oscilla fra —0,55 a —0,59, e ciò non mi pare debba ascriversi solo a causa delle stagioni, come ammette il Beckmann, ma a causa di tutte quelle condizioni per le quali è stato fino ad ora considerato un latte differente dall'altro nelle proporzioni dei suoi principii immediati, anzi ho ragione di ritenere che condizione principale sia quella dell'epoca di allevamento dei vari animali.

Senza dubbio confermo col Winter e col Beckmann che il punto di congelamento di un latte non è inferiore a 0^{0},55 qualunque l'animale da cui proviene o la densità o il residuo secco o il grasso del latte.

L'alterazione in un latte è rimarcata per abbassare grandemente il punto di congelamento, non può però certamente considerarsi alterato un latte che congeli a —0,59.

Comparando i risultati ottenuti si rileva come il punto di congelamento nel latte sia indipendente totalmente dalla quantità di grasso o di albuminoidi, che vi si trovano, tantochè separati con opportuno coagulo, gli elementi rimasti solubili mantengono pressochè costante il punto di congelamento; così può dirsi di un latte avente residuo secco abbondante, la maggior parte costituito di albuminoidi, come pure di un latte ricco in grasso, e lo stesso avviene nei latti scremati poveri dell'uno e dell'altro elemento.

Una prova dimostrativa l'ebbi diluendo alcuni latti con una soluzione di lattosio al 9 per 100 i quali mantennero il loro punto di congelamento entro i limiti di —0^{0},55 e —0^{0},59.

I risultati forniti dal saggio sulle varie diluizioni, hanno dimostrato come l'abbassamento termometrico, per l'aggiunta del 10 per 100 di acqua, viene innalzato in media da 0^{0},05 a 0^{0},065 di grado.

L'utilità pratica di questo saggio per l'esame di un latte parmi che sia la stessa che offrono gli altri metodi fisici conosciuti, in quanto che si osservano presso a poco gli stessi limiti di oscillazione; il punto di congelamento infatti è compreso entro 0,03 di grado.

Avendo dimostrato, e per i saggi sui latti e per quelli sopra i rispettivi sieri, nonchè, per quelli di addizione di quantità varie di lattosio, che il punto di congelamento non dipende dai principii immediati insolubili, ma dai solubili, parmi il metodo non possa

rispondere completamente allo scopo, potendosi coll'aggiuota di un elemento adatto solubile, mantenersi fraudolentemente il valore crioscopico del latte.

Roma. Laboratorio Chimico della sanità, agosto 1896.

Azione sullo zinco dell'acido cloridrico sciolto nei solventi organici;

nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 22 febbraro 1897*).

L'argomento che io ho cominciato a studiare non è stato sin qui trattato da nessuno, che io sappia, e mi sembra che offra molto interesse in riguardo alla teoria della dissociazione elettrolitica in generale e alla questione della tensione di dissoluzione in modo speciale.

Il mio lavoro non è completo, ma avendo dovuto lasciare l'Istituto Chimico dell'Università di Padova in cui ho eseguito le esperienze, che qui trovansi descritte, ho creduto opportuno di pubblicarle, riservandomi di continuare lo studio, se i mezzi di cui dispone questo laboratorio (Istituto tecnico di Modica) me lo permetteranno.

Io mi proposi di studiare come procedeva la reazione fra lo zinco e l'acido cloridrico sciolto nei diversi solventi organici, quali l'alcool metilico, l'alcool etilico, l'alcool amilico, l'acetone e l'etere solforico.

Cercai di mettermi in condizione tali che sugli alcooli l'acido non facesse subire un'eterificazione marcata, e feci poi agire dei cilindretti di zinco puro della stessa superficie, e per quanto fosse possibile, anco dello stesso peso; specialmente ebbi cura di mantenere costante la superficie di contatto, almeno nei limiti che si possono raggiungere esperimentalmente.

Per avere un'agitazione continua, mi servii di un apparecchio formato di un motore ad acqua che trasmetteva il movimento ad una ruota la quale alzando ed abbassando una leva alzava ed ab-

bassava il bastoncino di zinco che s'immergeva nel cilindro contenente la soluzione cloridrica.

Potendo regolare la quantità di acqua che mandavo nel motore mi riusciva facilmente di ottenere una agitazione costante e regolare, in modo tale che l'agitatore percorresse in un minuto 72 volte la colonna liquida.

I cilindretti di zinco erano della lunghezza di 28 mm. con un diametro di 3 mm.; perciò presentavano una superficie di attacco di 278 mm.

Il vaso che conteneva la soluzione cloridrica veniva poi messo in un bagno, che si manteneva ad una temperatura di 20°.

Nel massimo numero dei casi, facevo durare la reazione 20 minuti, servendomi sempre di un cilindretto di zinco nuovo, per presentare all'azione dell'acido cloridrico una superficie il più possibile identica, avendo così cura di trovarmi sempre nelle stesse condizioni. Per misurare poi la velocità di attacco mi servivo di una soluzione di KOH $\frac{N}{5}$: misuravo l'acidità prima della reazione e poi successivamente dopo 20 minuti; prelevando 10 cc. di soluzione determinavo l'acidità residua. Nella tabella seguente è riportato il numero dei centimetri cubi di potassa $\frac{N}{5}$ occorsi per saturare sempre 10 cc. di soluzione cloridrica.

Soluzione di HCl $\frac{N}{2}$. *Quantità iniziale 100 cc. — T. 20*°.

Durata della reazione	HCl $\frac{N}{2}$ in alcool metilico		HCl $\frac{N}{2}$ in alccol etilico		HCl $\frac{N}{2}$ in acetone		HCl $\frac{N}{2}$ in aloool amisico		HCl $\frac{N}{2}$ in acqu
	1. Esp.	2. Esp.	1. Fsp.		1. Esp.	2. Esp.			
m[1] 0	25 cc.	25 cc.	25 cc.		23,8 cc.	22,2 cc.	Attsoco piccolissimo	Attacoo piccolissimo	25 cc.
20	17,4 „	17,8 „	22,6 „		15,8 „	15 „			23,6 „
40	14,6 „	14,8 „	19,8 „		13 „	11,8 „			23 „
60	11,8 „	12,4 „	17,8 „		10,2 „	8,2 „			22,4 „
80	9,2 „	9,8 „	16,4 „		8,4 „	7 „			21,8 „

Soluzione di HCl $\frac{N}{2}$. *Quantità iniziale 200 cc. — T. 20*°.

Durata della reazione	HCl $\frac{N}{2}$ in alcool metilico		HCl $\frac{N}{2}$ in alccol etilico		HCl $\frac{N}{2}$ in acetone		HCl $\frac{N}{2}$ in aloool amisico		HCl $\frac{N}{2}$ in acqu
0	25 cc.	24 cc.	25 cc.		25 cc.	26,2 cc.	Attacco piooolissimo	Attacoo piccolissimo	25 cc.
20	21,4 „	20,4 „	23,8 „		20 „	21,4 „			23,6 8
40	18 „	17 „	22,4 „		16,2 „	18 „			23,4 „
60	16,2 „	14,4 „	21,2 „		13,4 „	15,8 „			23 „
80	14 4 „	11,6 „	19,8 „		10,6 „	12,4 „			22,8 „
100	12,6 „	9,6 „	18,4 „		9,6 „	10 „			
120			17,8 „						

Soluzione di HCl $\frac{N}{2}$. *Quantità iniziale 100 cc. — T. 20*°.

Durata della reazione	HCl $\frac{N}{2}$ in alcool metilico		HCl $\frac{N}{2}$ in alccol etilico		HCl $\frac{N}{2}$ in acetone		HCl $\frac{N}{2}$ in aloool amisico		HCl $\frac{N}{2}$ in acqu
0	50 cc.	49 cc.	50 cc.	50 cc.	50 cc.		Attacco piooolissimo	Attacco piccolissimo	50 cc.
20	34,2 „	33,4 „	42,8 „	43,8 „	30 „				48 „
40	37 „	24,8 „	37 „	38 „	22,2 „				46,8 „
60	22,2 „	19,6 „	32 „	32,6 „	18 „				44 „
80	19,4 „	16 „	28,2 „	28,8 „	15,2 „				42 „
									41 „

Soluzione di HCl $\frac{N}{2}$. *Quantità iniziale di 200 cc. — T. 20°.*

Durata della reazione	HCl $\frac{N}{2}$ in alcool metilico		HCl $\frac{N}{2}$ in alcool etilico		HCl $\frac{N}{2}$ in acetone		HCl $\frac{N}{2}$ in alcool amisico		HCl $\frac{N}{2}$ in a	
0	50 cc.	49 cc.	50 cc.	50 cc.	50 cc.		Attacco piccolissimo	Attacco piccolissimo	50 "	50
20	41 "	29,4 "	47 "	46,2 "	40 "				48,6 "	48,
40	34,6 "	32.6 "	43 "	43,4 "	34 "				47,2 "	47,
60	30 "	28,8 "	39.8 "	40 "	29,2 "				46,4 "	46,
80	27,2 "	25 "	36,6 "	36.8 "	25 "				42,2 "	46,
100	25 "		34 "	34,2 "	21,6 "				41,8 "	46,
120	24,2 "		32,6 "	32,4 "	20,8 "				40,8 "	

Soluzione di HCl $\frac{N}{2}$ *Quantità iniziale 100 cc.*

Durata della reazione m. 100. — T. 20°.

0	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc
100	9,0 "	8,8 "	15,6 "	15,2 "	7,4 "	8,2 "	24,4 "	24,4 "	16,8 "	16,8
Fu consumato tanto HCl corrispondente di KHO $\frac{N}{5}$	16 "	16,2 "	9,4 "	9,8 "	17,6 "	16,8 "	0,6 "	0,6 "	8,2 "	8,2

L' alcool metilico di cui mi son servito era stato disidratato prima sul solfato di rame anidro, poi distillato sull'ossido di bario e da ultimo distillato in presenza di acido tartrico.

L'alcool etilico venne disidratato prima coi soliti mezzi, poi col solfato di rame anidro, e finalmente ridistillato dopo l'aggiunta di alcuni pezzetti di sodio.

L'alcool amilico scioglie bene l'acido cloridrico con un notevole sviluppo di calore; alla concentrazione corrispondente a quella normale la soluzione non manda fumi, ma ben presto si colora in giallo e finisce coll'annerire resinificandosi.

L'acetone adoperato lo avevo fatto digerire sul cloruro di calcio per 15 giorni e da questo distillato.

Per l'etere non potei fare prove comparative, per la grande difficoltà di avere delle soluzioni corrispondenti a quelle alcooliche e per il fatto che le soluzioni eteree di acido cloridrico fumano fortemente esponendole all'aria, assorbono umidità e così vengono a determinarsi delle differenze rilevantissime nei risultati finali, come mostrerò più innanzi. Solo posso assicurare che la velocità di attacco fra lo zinco e la soluzione di acido cloridrico nell' etere è maggiore che in tutti gli altri solventi fino ad ora studiati.

Ho osservato che piccolissime quantità di acqua influiscono assai sulla velocità di attacco fra lo zinco e l' acido cloridrico sciolto nell'etere. A tal uopo mi preparai dell'etere solforico puro ed assoluto coi soliti mezzi di purificazione e di disidratazione, e finalmente ottenni un prodotto che lasciai sul sodio per 20 giorni. Dopo 8 giorni, non si vedeva più sviluppo di bolle nell'etere: allora aggiunsi nuovo sodio e lasciai l' etere ancora per 12 giorni sul sodio, senza che si potesse osservare la più piccola bolla : quindi distillai quest' etere sul sodio e lo raccolsi in un collettore a tre fori. Uno era in comunicazione coll'apparecchio a distillazione dell'etere; un secondo in comunicazione coll'apparecchio a svolgimento dell'acido cloridrico secco; e per il terzo passava un tubo di vetro chiuso col mezzo di un tubo di gomma e morsetta, che doveva servire per introdurre lo zinco.

Questo apparecchio mi metteva nelle condizioni di avere etere solforico ed acido cloridrico completamente anidri, e perciò potevo osservare quale era la velocità di attacco in queste condizioni.

Per eseguire l'esperienza, cominciavo a distillare l' etere fino a metà del collettore; poi levavo la bottiglia a distillazione dell' etere, ed all' imboccatura del refrigerante mettevo un tappo che portava un tubo di vetro, al quale per mezzo di tubi di gomma univo due tubi a cloruro di calcio, per evitare che l' umidità dell'aria entrasse dall'imboccatura del refrigerante.

Avuto in tal modo dell'etere anidro, facevo in questo gorgogliare l' acido cloridrico secco proveniente da un apparecchio Kipp che conteneva nella boccia mediana del cloruro ammonico, sul quale facevo arrivare dell'acido solforico concentratissimo nel solito modo.

Quando l'acido veniva a contatto del cloruro ammonico, si svol-

geva dell'acido cloridrico gassoso, che facevo passare prima per una bottiglia di lavaggio e disidratante contenente acido solforico concentratissimo; poi la bottiglia di lavaggio era in congiunzione con due grandi tubi ad U a cloruro di calcio, ed infine il gas HCl lo facevo passare attraverso a tre tubi contenenti anidride fosforica.

In tal modo potevo esser sicuro di avere dell' acido cloridrico perfettamente anidro.

L'acido così preparato lo facevo gorgogliare nell' etere raccolto senza che vi fosse contatto coll' aria, e preparavo in tal modo le soluzioni eteree di acido cloridrico.

Nelle soluzioni così preparate per mezzo del terzo foro facevo arrivare un pezzo di zinco preparato nel modo già descritto e osservavo l' attacco fra l' acido e lo zinco. Appena lo zinco veniva in contatto della soluzione, si manifestava immediatamente l'attacco e si svolgevano bollicine minutissime, ma in gran numero, e contemporaneamente si separava una sostanza bianca, che aveva una apparenza di squame cristalline e che dovrebbe essere cloruro di zinco; ma non l'ho potuto ancora definire coll'analisi per tale.

Se a questa soluzione si aggiunge una piccola quantità d'acqua. si osserva un attacco più vivo, e le bollicine che si sviluppano sono di dimensioni maggiori; e l'attacco aumenta mano mano che si aggiunge maggiore quantità di acqua.

Resta però sempre il fatto che la velocità l' attacco dell' acido cloridrico sciolto nell' etere sullo zinco è di gran lunga maggiore che la velocità di attacco dell'acido stesso sciolto in acqua.

Per fare le esperienze, mi son servito di una soluzione di acido cloridrico nell' etere circa $\frac{N}{3}$, non potendo misurare con certezza la concentrazione per le ragioni anzidette; e tale soluzione mi diede i seguenti risultati :

Soluzione di HCl $\frac{N}{3}$ (circa, nell'etere sullo zinco. Volume 125 cc e. temperatura 20°.

I.

I. soluzione anidra; in 2′ ebbi uno sviluppo di cc. 5,5 di gas.

II. „ con una goccia d'acqua in 2′ ebbi uno sviluppo di cc. 8,0 di gas.

IH. soluzione con un decimo ce. d' acqua in 2′ ebbi uno sviluppo di cc. 13,0 di gas.

IV. „ con 2,5 decimi cc. d' acqua in 2′ ebbi uno sviluppo di di cc. 18,5 di gas.

V. „ con 5 decimi cc. di acqua in 2′ ebbi uno sviluppo di di cc. 23,0 di gas.

II.

I. Soluzione anidra in 2′ ebbi uno sviluppo di cc. 7,00 di gas.

II. „ con $^1/_2$ cc. d'acqua in 2′ ebbi uno sviluppo di cc. 26,00 di ga.

Risultato di altre esperienze fatte con etere ripreparato anidro, servendomi dei metodi sopra descritti:

I. Soluzione anidra in 2′ ebbi uno sviluppo di cc. 6,00 di gas.

II. „ „ „ „ „ „ 5,75 „

Aggiungendo a queste soluzioni anidre piccole quantità misurate di acqua ottenni sempre risultati analoghi a quelli sovraccennati.

Ho voluto poi osservare, se le piccole quantità d'acqua avessero una eguale influenza sulle soluzioni alcooliche, metiliche ed etiliche, acetoniche, di acido cloridrico, e trovai in tutti questi casi dei risultati opposti.

Prendendo una soluzione di acido cloridrico sciolto in alcool metilico disidratato coi mezzi precedentemente indicati, trovai una velocità di attacco corrispondente ai dati già esposti. Man mano che si aggiungono a dette soluzioni anidre piccole quantità d'acqua, la velocità di attacco diminuisce. Lo stesso succede per le soluzioni in alcool etilico e in acetone.

Fra le esperienze eseguite, meritano una speciale osservazione quelle fatte coll'acido cloridrico in soluzione eterea sullo zinco.

È noto che in base alle teorie ora ammesse l'energia degli acidi è determinata dalla maggior o minor jonizzazione dell' acido; ora esperienze di conducibilità elettrica provano che l'acido cloridrico nell' etere non è dissociato e perciò in queste condizioni non dovrebbe attaccare lo zinco; mentre l'esperienza ci mostra il contrario, trovandosi una velocità di attacco molto maggiore che nelle soluzioni acquose corrispondenti, nelle quali l'acido è quasi totalmente dissociato.

Mi limito ora a fare cenno di tal fatto, riservandomi di studiare più profondamente il fenomeno.

Trattandosi di esperienze preliminari, non ho nemmono tentato di vedere, se erano applicabili le formole che esprimono la velocità di reazione in sistemi non omogenei: è noto che esse non rappresentano bene nemmeno la velocità di attacco degli acidi acquosi sopra i metalli e sopra il carbonato di calcio, tante sono le cause perturbatrici della trasformazione principale. Sopra alcuni punti richiamo l'attenzione.

In alcuni dei solventi da me esaminati la velocità di attacco sullo zinco per parte dell'acido cloridrico è maggiore che quando questo è sciolto nell'acqua; ora, come dissi, si ammette che questa velocità sia tanto maggiore, quanto maggiore è l'jonizzazione dell'acido, la quale, come è noto, raggiunge il suo massimo nel solvente acqua, mentre è nulla o quasi nell'etere. D'altra parte, sembrerebbe che la velocità stessa fosse tanto più grande quanto più volatile è il solvente, o per lo meno che su di essa questa proprietà del solvente avesse influenza grandissima. Se le traecie di acqua, che non possono eliminarsi dai liquidi usati, o quelle che eventualmente possono formarsi nella reazione, sieno bastanti a determinare la velocità di attacco, la quale sarebbe poi facilitata dalla maggiore volatilità del solvente, che permette all'idrogeno di liberarsi più rapidamente, è questione che merita studii ulteriori.

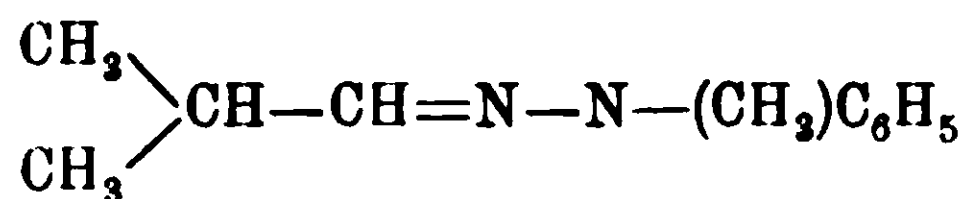
Modica. Istituto tecnico. Decembre 1896.

Sulla trimetilossiindolina (Trimetilindolinol);

nota di A. PICCININI.

(Giunta l' 3 marzo 1897).

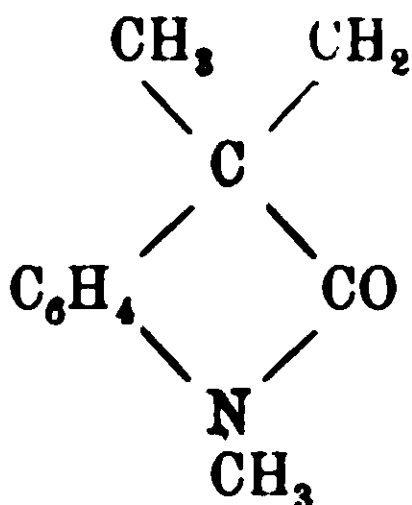
K. Brunner ([1]) condensando con cloruro di zinco in soluzione alcoolica il metilfenilidrazone dell'aldeide isobutirrica

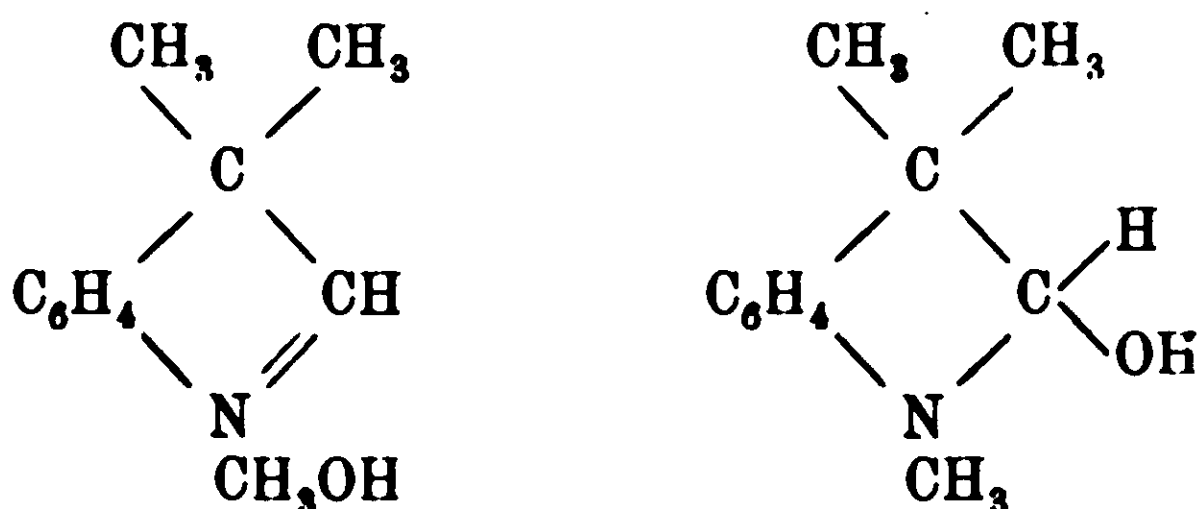
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-CH=N-N-(CH_3)C_6H_5$$

([1]) K. Brunner, Monatshefs. f. Ch. 17, 358; 18, 188, 849.

ottenne una sostanza basica della formola

$$C_{11}H_{15}NO,$$

da cui, per ossidazione con nitrito di argento, preparò un composto chetonico, il *trimetilindolinone*

```
        CH3   CH2
          \   /
            C
          /   \
     C6H4       CO
          \   /
            N
           CH3
```

che fu da noi pure ottenuto ossidando la *trimetildiidrochinolina* di E. Fischer e Ferratini ([1]) con acido cromico o con permanganato potassico ([2]). Dal trimetilindolinone, per riduzione con alcool e sodio, noi abbiamo poi riottenuto la base di Brunner, cosicchè resta dimostrato che questa sostanza contiene un ossidrile in forma alcoolica; essa quindi può esser rappresentata oltre che colla forma di idrato quaternario, assegnatole dal Brunner per spiegarne la formazione di base alcoolica terziaria, come segue :

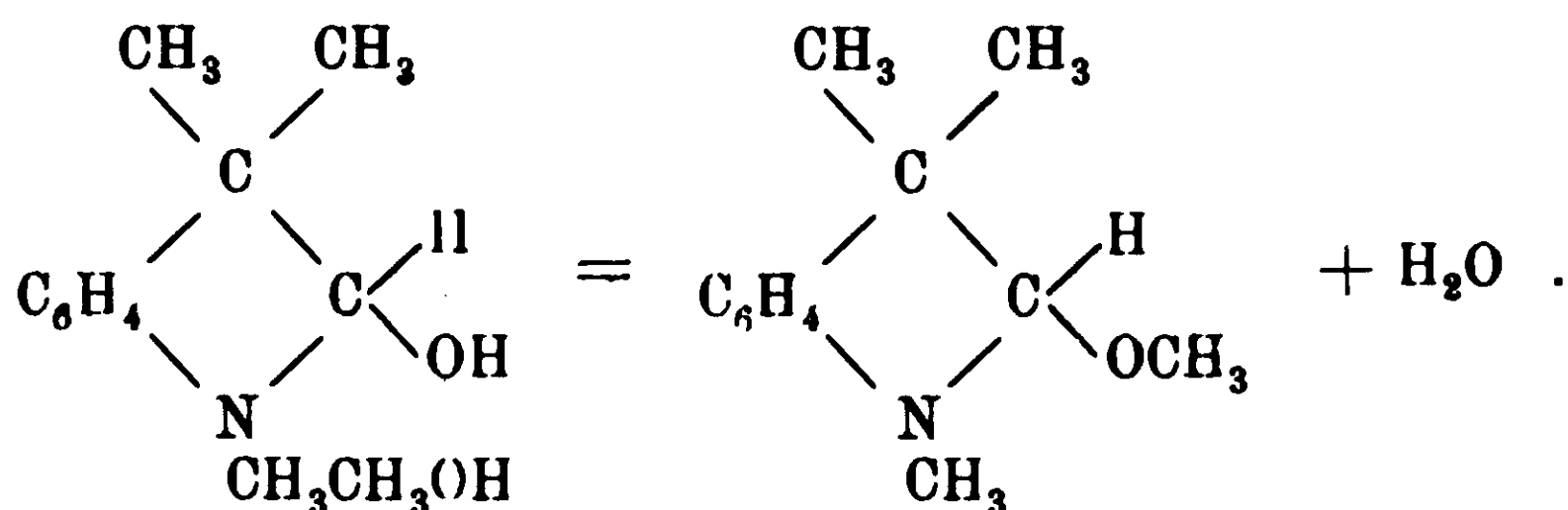
```
        CH3   CH3                  CH3   CH3
          \   /                      \   /
            C                          C
          /   \                      /   \   H
     C6H4       CH              C6H4       C<
          \   //                     \   /   OH
            N                          N
          CH3OH                       CH3
```

Io ho sperimentato l'azione dell'joduro di metile su questa base e ho trovato che essa si svolge appunto in modo da portare un nuovo appoggio all'ipotesi della costituzione ossiindolinica, giacchè in tale reazione, che avviene spontaneamente e a temperatura ordinaria, si forma un jodometilato che ha tutti i caratteri di uu joduro quaternario. Con questo è dimostrata la natura terziaria

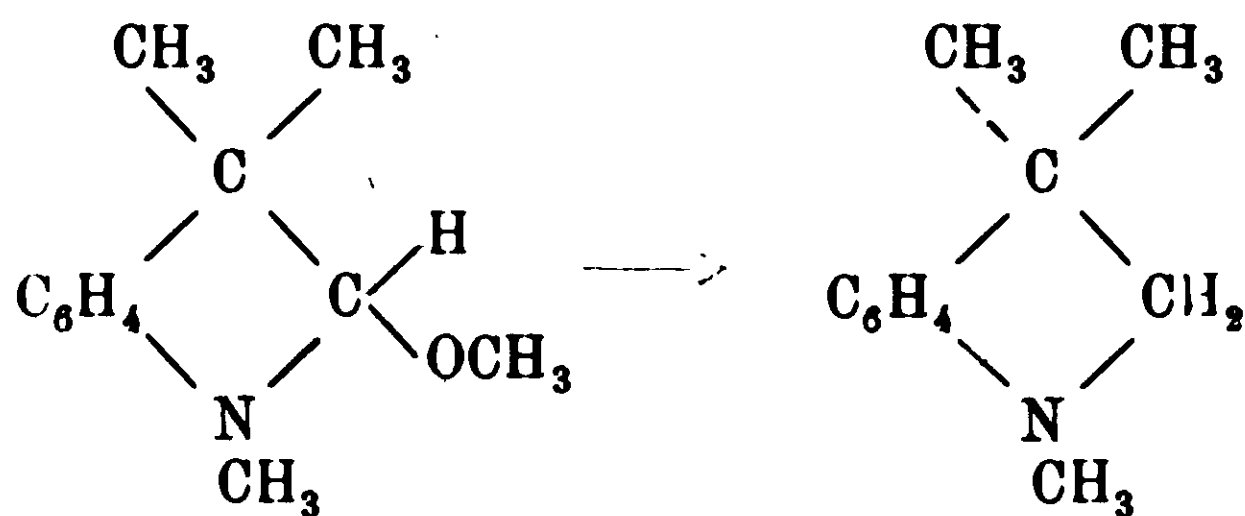
([1]) E. Fischer. Lieb. Ann. **242**, 353, 364. — Ferratini Gazz. chim. XXIII, II, 105.

([2]) G. Ciamician e A. Piccinini, Gazz. chim. XXVII, I, 69.

della base in questione, cui, seguendo la nomenclatura proposta dal Brunner ([1]), spetta quindi il nome di Pr(1ⁿ)metil-(3-3)dimetil-(2)ossiindolina (trimetilindolinol).

Notevole poi è l'effetto del calore sull'idrato del nuovo ammonio. Se si riscalda questo composto da solo, oppure, per maggior comodità, il joduro corrispondente con potassa, avviene l'eliminazione di una molecola di acqua a spese dei due gruppi ossidrilici contenuti nella molecola del composto, mentre si forma l'etere metilico della trimetilossiindolina primitiva

```
  CH3   CH3                      CH3   CH3
    \   /                          \   /
      C                              C
    /   \    H                     /   \    H
C6H4     C<            =      C6H4      C<            + H2O .
    \   /    \OH                   \   /    \OCH3
      N                              N
   CH3CH3OH                         CH3
```

Questo nuovo prodotto è dotato di carattere basico marcato e si combina facilmente anche coll'acido acetico diluito. A prova della presenza dell'ossimetile, sta il suo comportamento coll' acido jodidrico fumante. In questa reazione, che si svolge completamente in tubo chiuso a 230°, avviene la sostituzione del gruppo ossimetilico con idrogeno; si forma così la stessa *trimetilindolina*, che si origina per riduzione del composto alcoolico primitivo con acido jodidrico ([2])

```
  CH3   CH3                      CH3   CH3
    \   /                          \   /
      C                              C
    /   \    H                     /   \
C6H4     C<          ——>      C6H4      CH2
    \   /    \OCH3                 \   /
      N                              N
     CH3                            CH3
```

Finalmente la base eterea addiziona facilmente a freddo l'joduro di metile, formando un jodometilato che pei suoi spiccati caratteri di composto quaternario, dimostra chiaramente la natura terziaria

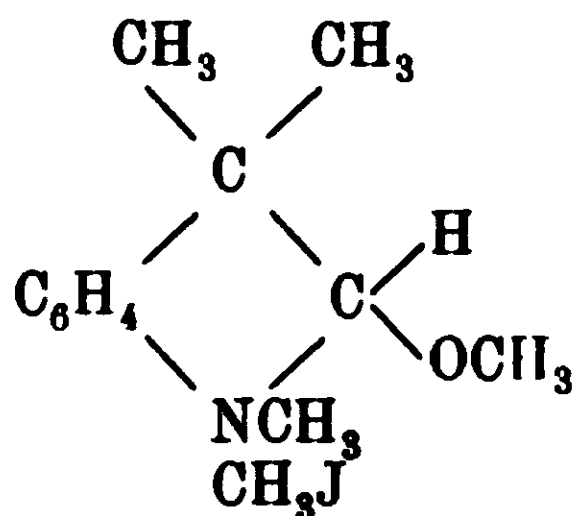
([1]) K. Brunner, loco citato.

([2]) G. Ciamician e A. Piccinini, Gazz. chim. XXVII, I, 70.

della sostanza da cui deriva; esso corrisponde alla formola seguente:

```
        CH3   CH3
          \   /
            C
          /   \     H
     C6H4      C<
          \   /     OCH3
          NCH3
         CH3J
```

.

I.

Azione dell'joduro di metile
sulla Pr(1ⁿ)metil-(3,3)dimetil-(2)ossiindolina.

Gr. 1,50 del composto alcoolico, fondente a 97-98°, si fanno sciogliere in gr. 5 di joduro metilico, riscaldando il meno possibile; si abbandona poi a sè il liquido in recipiente ben chiuso; dopo alcune ore cominciano a depositarsi dei cristalli bianchissimi, la cui massa va gradatamente aumentando fino ad occupare tutto il volume del liquido. Dopo due giorni circa, si trasporta il prodotto su filtro e si lava con etere anidro; si cristallizza quindi da poco alcool assoluto, precipitandolo se occorre, con etere secco. Cristallizza dall'alcool in prismetti incolori e fragili; dalla miscela di alcool ed etere si deposita in fogliette leggere bianchissime. Fonde a 165° con sviluppo di gas, trasformandosi in un liquido di colore rosso cupo. È molto solubile nell'acqua, ed è riprecipitato senza alterazione alcuna dalla potassa concentrata. Con ossido di argento umido dà un idrato solubile nell'acqua, dotato di energica reazione alcalina.

Analisi:

Gr. 0,3232 di sostanza diedero gr. 0,1686 di H_2O e gr. 0,5326 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}(OH)NCH_3CH_3J$
H	5,79	5,64
C	44,94	45,14

Questo jodometilato si forma colla stessa facilità tanto dal composto alcoolico preparato riducendo il prodotto di ossidazione della

trimetildiidrochinolina degli indoli, quanto da quello ottenuto sinteticamente da K. Brunner.

II.

Distillazione con potassa dell'jodometilato di Pr(1n)metil-(3,3)dimetil-(2)ossiindolina.

Gr. 5 dell'jodometilato sopradescritto, furono mescolati con 20 gr. di potassa caustica in polvere e introdotti in una piccola storta; si aggiunse poi una piccola quantità di acqua e si distillò, riscaldando con un bagno di lega metallica, lino a che non passò più nulla. Il distillato, che si era raccolto in un collettore ben raffreddato, si divise in due strati; il più pesante di questi era dapprincipio oleoso, ma in seguito si solidificò spontaneamente; lo strato più leggero era costituito da acqua, in cui galleggiavano alcune goccie oleose di odore pungentissimo.

Onde separare la materia solida del rimanente, si decantò prima di tutto la parte acquosa; si sciolse quindi il resto con acido acetico al 30 per cento e si estrasse più volte con etere la soluzione acetica. Il liquido etereo così ottenuto, contiene la massima parte della materia oleosa distillata assieme alla base solida; quest'ultima rimane quasi pura, sciolta come acetato nel liquido acquoso acido. Alcalizzando quest'ultimo con un eccesso di potassa e estraendo ripetutamente con etere si riottiene il prodotto solido, che per distillazione dell'etere, dopo completa essiccazione con potassa fusa, si deposita in croste cristalline incolore, o lievemente tinte in giallo. In quest'ultimo caso la sostanza può esser facilmente purificata con un trattamento con carbone animale, in soluzione di etere petrolico ben secco.

La nuova sostanza è poco solubile nell'acqua, ma solubilissima in tutti gli altri comuni solventi. Fra questi il più conveniente per la purificazione è l'etere petrolico ben secco. Da questo solvente si deposita, quando la soluzione è convenientemente concentrata, in prismetti o in tavole di aspetto rombico, fondenti a 41^0. Gode in modo sorprendente della facoltà di arrampicarsi lungo le pareti del recipiente in cui si effettua la cristallizzazione. È solubilissima e si sublima spontaneamente a temperatura ordinaria, in aghi esilissimi di notevole lunghezza.

Analisi :

Gr. 0,2150 di sostanza, cristallizzata dall' etere petrolico, diedero gr. 0,1756 di H_2O e gr. 0,5954 di CO_2.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}(OCH_3)NCH_3$
H	9,07	8,90
C	75,51	75,39

Come già si detto esponendo il processo di purificazione del nuovo composto, esso è dotato di proprietà basiche ben distinte ; dà un cloridrato molto solubile nell' acqua e un cloromercurato che cristallizza dalla soluzione acquosa in lunghi aghi incolori. Con acido picrico in soluzione benzolica, dà un picrato ben cristallizzato che inverdisce a 150° e fonde intorno a 230°.

Cogli acidi cloroaurico e cloroplatinico, fornisce sali ben cristallizzati, solubili senza alterazione nell'acido cloridrico diluito, bollente.

Cloroplatinato. — Fu preparato dalla soluzione cloridrica acquosa della base con cloruro platinico, e purificato per cristallizzazione dall'alcool al 50 per cento, da cui si deposita in cristalli laminari di colore giallo traente al rosso, che cominciano a scomporsi verso 200° e fondono completamente a 209–210°.

Analisi :

I. gr. 0,3586 di sostanza diedero gr. 0,0881 di platino.

II. gr, 0,2084 di sostanza diedero gr. 0,0906 di H_2O e gr. 0,2780 di CO_2.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{12}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	24,23	—	24,52
H	—	4,55	4,55
C	—	36,37	36,41

La materia oleosa poco solubile nell'acido acetico diluito, che si forma come prodotto secondario contemporaneamente alla base ora descritta, potè esser identificata per mezzo del picrato, che fonde a 136–137°, col composto alcoolico primitivo; di questo inoltre presenta il caratteristico potere irritante ; malgrado i tentativi fatti

in proposito, non fu però possibile di ridurre alla cristallizzazione la piccola quantità di prodotto disponibile; la causa di questo fatto deve, senza dubbio, ascriversi ad impurità di difficile eliminazione.

III.

Azione dell' acido jodidrico sulla Pr(1n)metil-(3,3)-dimetil(2)ossimetilindolina.

2 gr. di base furono chiusi in un tubo con cc. 6 di acido jodidrico in soluzione acquosa satura a 0° e gr. 2 di fosforo amorfo. Dopo avere scaldato il tubo per tre ore a 150°, lo si aperse ; si scomposero i cristalli di joduro di fosfonio che tappezzavano la parete interna, con poca acqua, e si filtrò rapidamente in un palloncino il liquido. Per mezzo di un rapido getto di vapore, si scacciarono i prodotti fosforati volatili ed alcune traccie di materia poco basica, di natura probabilmente indolica. Si concentrò quindi il liquido e lo si lasciò raffreddare. Operando in tal modo si ottenne un abbondante deposito cristallino, perfettamente incoloro, che raccolto su filtro, venne rapidamente lavato con una piccola quantità di alcool assoluto. Onde purificare il prodotto esso venne poi sciolto nella quantità sufficiente di alcool assoluto bollente e cristallizzato così per due volte. Esso si presenta in prismetti pesanti, incolori, che fondono a 184-185°. Pel punto di fusione, per la composizione e per la proprietà questo jodidrato coincide con quello della base terziaria $C_{10}H_{12}NCH_3$, ottenuto in modo identico a quello ora esposto, dal composto alcoolico primitivo, la Pr(1n)metil(3,3)dimetil(2)ossindolina [1].

Analisi :

Gr. 0,2872 di sostanza diedero gr. 0,1514 di H_2O e gr. 0,4852 di CO_2.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}NCH_3HJ$
H	5,85	5,53
C	46,06	45,67

[1] G. Ciamician e A. Piccinini, loco citato.

IV.

Jodometilato di Pr(1[n])metil(3,3)dimetil(2)ossimetilindolina.

La base, sciolta nella sufficiente quantità di joduro metilico vi si combina a freddo. L'jodometilato si deposita in capo a qualche giorno in piccoli cristalli incolori, che raccolti e cristallizzati dall'alcool assoluto, si separano in forma di prismetti splendenti fondenti a 183-184° in un liquido colorato in rosso. È solubile nell'acqua e ne è riprecipitato senza alterazione dalla potassa concentrata. Con ossido di argento umido dà un idrato dotato di energica reazione alcalina, solubile nell'acqua.

Il joduro ha dato all'analisi i numeri seguenti :

Gr. 0,3018 di sostanza fornirono gr. 0,1696 di H_2O e gr. 0,5218 di CO_2.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}(OCH_3)NCH_3CH_3J$
H	6,24	6,01
C	47,14	46,85

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Aprile 1897.

Sul massimo abbassamento nella temperatura di congelamento dei miscugli;

di E. PATERNÒ e G. AMPOLA.

Introduzione.

Con lo stesso titolo di questa memoria circa un anno addietro furono pubblicate da uno di noi e dal dottor Clemente Montemartini talune esperienze preliminari con lo scopo di riconoscere se *nel fenomeno del punto di congelamento di un liquido che tiene disciolta una data sostanza, non solo il peso molecolare relativo delle due sostanze, ma anche la natura dei complessi molecolari che le costituiscono debbono avere una influenza* (1). Dopo quella pubblicazione, e mentre noi eravamo occupati a raccogliere il necessario materiale sperimentale, da A. Dahms (2) e M. Roloff (3) sono state fatte delle esperienze sullo stesso indirizzo, ed anzi talune relative a miscugli da noi stessi esaminati. Siamo stati da ciò spinti a pubblicare in questa memoria le ricerche da noi compiute, quantunque esse non solo non siano complete e presentino molte lacune, ma non siano a quel grado di maturità necessario a risolvere il problema che ci eravamo proposti. Purtuttavia non le crediamo del tutto prive d'interesse per una più ampia discussione sul difficile e assai complicato argomento.

Ma prima ancora di render conto dei risultati da noi ottenuti, ci sia permesso, a maggior chiarezza dell'argomento, di accennare per sommi capi, a quanto è stato finora fatto, riguardo alla determinazione della temperatura di congelamento (o di fusione) dei miscugli di due sostanze in varia proporzione.

Cominceremo dalle sostanze inorganiche. Primo per data e per importanza deve essere citato un lavoro di Rudberg (4), il quale trovò che nelle leghe metalliche si hanno due punti di fusione distinti, dei quali uno, che è costante, corrisponde a leghe di proporzioni definite, quali Sn_3Bi_2, $ZnSn_6$, Pb_2Bi_4, $PbSn_3$.

(1) Gazz chim. ital., t. XXIV, p. II, 208, 1894.
(2) Wiedemann's Annalen, t. 54, p. 486, 1895.
(3) Zeitschrift für phys. Chemie, t. XVII, p. 325, 1895.
(4) Poggendorff's Annalen, t. 18, p. 246, 1830.

Schaffgotsch ([1]) studiò i miscugli di sali metallici e trovò che fra i miscugli di KNO_3 e di $NaNO_3$ fonde a più bassa temperatura quello formato da molecole eguali.

Il Guthrie ([2]) chiamò leghe eutectiche quelle a punto di fusione costante scoperte da Rudberg, e trovò un analogo comportamento nei sali metallici, che anch'essi presentano un doppio punto di fusione. Studiò specialmente i miscugli di nitrato di potassio, con nitrati di sodio, calcio, stronzio, bario e piombo, e cromato e solfato di potassio. Però risulta da queste esperienze che se per la maggior parte di questi miscugli salini il miscuglio eutectico, cioè fondente a più bassa temperatura, corrisponde a rapporti molecolari dei due sali, per quello di nitrato potassico con cromato potassico ha luogo nella proporzione del 96,24 % del primo e 3,76 del secondo, e per quello di nitrato e solfato potassico nel rapporto di 97,64 del primo e per 2,36 del secondo.

Più recentemente Le Chatelier ([3]) è ritornato sullo stesso argomento, e fra sette miscugli salini che ha esaminato, ha trovato che per due, cioè per i miscugli di cloruro di potassio e cloruro di sodio, e di cloruro e joduro di potassio, il miscuglio eutectico ha luogo in proporzioni equimolecolari; per il miscuglio di carbonato sodico e potassico nel rapporto di 45 a 55, per quello di solfato e carbonato sodico di 33 a 67, per quello di solfato sodico e solfato potassico nel rapporto di 20 a 80, e finalmente per gli ultimi due cioè cromato e solfato potassico, e carbonato e sollato potassico non si ha miscuglio eutectico, ma il punto di fusione dei vari miscugli è sempre intermedio fra quelli dei due sali componenti.

Per quanto concerne le sostanze organiche le prime ricerche sull'argomento sono quelle di W. Heintz ([4]) sui punti di fusione dei miscugli di acidi grassi; ma si tratta di esperienze alle quali non può oggi darsi molto valore, perchè manca la garenzia della purezza dei prodotti.

In seguito Kachler ([5]) esaminò i miscugli di acido benzoico e cinnamico, a proposito di talune ricerche sulla separazione di questi

([1]) Pogg. Annalen, t. 102, pag. 203, 1857.

([2]) Phil Mag. (5) t. 17, pag. 462, 1884.

([3]) Comptes Rendus, 1894, pag. 350.

([4]) Poggendorff's Annalen, t. 92, pag. 588. 1854.

([5]) Journal prak. Chemie, t. CVIII. 307, 1869.

acidi dal balsamo del Perù. Con acido cinnamico, fusibile a 133°,3, ed acido benzoico fusibile a 123°,3 si ottiene il minimo punto di fusione 84°,3, per un miscuglio a parti eguali. I pesi molecolari dei due acidi sono 122 e 148.

E Grimaux [1] completando le ricerche di F. Rüdorff [2] sul punto di congelamento dei miscugli di acqua e di acido acetico, ha trovato che il massimo abbassamento, compreso fra —23°,8 e —24°,3 si ha per un miscuglio contenente in 100 parti:

38,14 di acido acetico e
61,86 di acqua

e corrispondente all'*idrato* (?) $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ per quale si calcola 37,5 di acido acetico e 62,5 di acqua.

Ma sembra che il Grimaux sia caduto in un errore nel calcolo dapoicchè il miscuglio $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ contiene 37,5 di acqua e 67,5 di acido acetico e non viceversa.

H. Salkowski [3] esaminò i miscugli di acido fenilacetico e di acido idrocinnamico. In una prima serie di esperienze con miscugli costanti 10, 20, 30, ... 90 dell' uno rispettivamente per 90, 80 . . . . 10 dell'altro, osservò il minimo punto di fusione (26°,5) nel miscuglio di 40 p. di acido fenilacetico per 60 di idrocinnamico; nella seconda serie fatte con miscugli contenenti dal 32,5 al 52,4 di acido idrocinnamico rinviene il massimo abbassamento pel miscuglio contenente 35 % di esso per 65 di acido fenilacetico. Ma anche qui si è incorso in un errore, probabilmente di stampa, perchè avrebbe dovuto dirsi :

65 p. di acido idrocinnamico
35 p. di acido fenilacetico

Una serie abbastanza estesa di esperienze sono dovute a Palazzo e Battelli [4] e Battelli e Martinetti [5]. Essi prendendo come punto

(1) Bulletin ecc. t. XIX, pag. 393, 1873.
(2) Berichte ecc. 1870, pag. 390.
(3) Berichte ecc. XVIII, pag. 321, 1885.
(4) Atti della R. Accademia di Torino, vol. XIX, pag. 674, 1884.
(5) Ibidem vol. XX, pag. 1058, 1886.

di partenza le ricerche di Heintz sui miscugli di acidi grassi, si proposero di rintracciare se nei miscugli binari di sostanze organiche si presentava il secondo punto di fusione, trovato da Rudberg per le leghe. Prendendo dai loro risultati quelli che convengono al caso nostro, e trascurando i dati relativi a sostanze di composizione chimica non ben determinata, come la paraffina, dalle esperienze di Palazzo e Battelli e di Battelli e Martinetti si ricava che la temperatura di minima fusione si ha per miscugli della composizione seguente:

1° Naftalina e spermaceti	Naftalina	p. 1
	Spermaceti	p. 3,5
2° Naftalina e stearina	Naftalina	p. 1
	Stearina	p. 3
3° Naftalina e nitronaftalina	Naftalina	p. 1
	Nitronaftalina	p. 2,5
4° Naftalina e p-toluidina	Naftalina	p. 1
	p-Toluidina	p. 1,25
5° Naftalina e naftilammina	Naftalina	p. 1
	Naftilammina	p. 4
6° Naftalina e bromocanfora	Naftalina	p. 1
	Bromocanfora	p. 1,75
7° Difenilammina e nitronaftalina	Difenilammina	p. 1
	Nitronaftalina	p. 1
8° Bromocanfora e stearina	Bromocanfora	p. 1
	Stearina	p. 2

Da questi dati si ricava per 100 p. del miscuglio:

	Esperienze		Calcolato	
1°	Naftalina	22,22	$C_{10}H_8$	21,21
	Spermaceti (palmitato di cetile)	77,78	$C_{32}H_{64}O_2$ . . .	78,79
2°	Naftalina	12,71	$C_{10}H_8$	14,38
	Stearina (glicerile tristearico)	87,29	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	85,62
3°	Naftalina	28,7	$C_{10}H_8$	27,0
	Nitronaftalina	71,3	$2C_{10}H_7(NO_2)$ . .	73,0

	Esperienze		Calcolato	
4°	Naftalina	30,7	$C_{10}H_8$	38,00
	p-Toluidina	69,3	$2C_7H_7 . NH_2$. .	62,00
5°	Naftalina	20,0	$C_{10}H_8$	22,9
	Naftilammina.	80,00	$3C_{10}H_7 . NH_2$.	77,1
6°	Naftalina	36,36	$C_{10}H_8$	35,6
	Bromocanfora	63,64	$C_{10}H_{15}BrO$ . .	64,5
7°	Difenilammina	50,00	$C_{12}H_8(NH_2)_8$. .	49,41
	Nitronaftalina	50,00	$C_{10}H_7(NO_2)$ . .	50,59
8°	Bromocanfora	33,33	$2C_{10}H_{15}BrO$ . .	34,45
	Stearina	66,67	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	65,55

Dai quali dati risulta, se vuolsi grossolanamente, che i miscugli eutectici si hanno se non sempre certo nel maggior numero dei casi quando le sostanze sono mischiate in rapporti molto prossimi a quelli molecolari, o in rapporti ad essi proporzionali. Dall'altro lato però avviene in certi casi, come ad esempio nei miscugli di carbonato e cromato potassico col solfato, non solo la mancanza di ogni relazione molecolare, ma lo stesso fenomeno generale dell'abbassamento del punto di fusione per il miscuglio di due sostanze non si avverà più, ed il punto di fusione dei miscugli è anzi sempre intermedio a quello dei due componenti. Lo studio di questo fenomeno è stato fatto specialmente dal W. Küster [1] ed il fatto attribuito all'isomorfismo delle due sostanze.

L. Vignon [2] ha anch' egli fatto una serie di esperienze, ed ha trovato che pei miscugli di antracene con difenile, difenilmetano, fenantrene, naftalina, α e β-naftilammina, p-toluidina, difenilammina, fenol, α e β-naftol e resorcina si presenta l'andamento osservato dal Küster, cioè i punti di fusione di tutte queste sostanze s'innalzano per il loro miscuglio con l' antracene. Nei casi invece di miscugli non contenenti antracene, si segue il

(1) Zeitschrift f. Phys. Chemie, t. V, pag. 601 e t. VIII, pag. 577.
(2) Comptes Rendus t. 112, pag. 188 e pag. 471, 1891.

fenomeno generale dell' abbassamento del punto di fusione, che l'autore attribuisce alla formazione di combinazioni molecolari, per semplice fusione, combinazioni indicate da punti singolari (massimo abbassamento) i quali corrispondono allora a miscugli in rapporti molecolari. Questi rapporti sono equimolecolari per i miscugli di α-naftilammina, con p-toluidina e difenilammina, di naftalina con β-naftilammina, p-toluidina e difenilammina, o di 2 molecole dell'uno per una dell'altra sostanza, per es. nel caso della paratoluidina con β-naftilammina e l'acido benzoico ecc. ecc.

Miolati [1] ba studiato i miscugli di naftalina con fenantrene, difenilmetano ed antracene, ed ha trovato che nel caso dell'antracene non vi è sensibile abbassamento nel punto di fusione, mentre col miscuglio di naftalina (fus. ad 80°) e fenantrene (fus. a 100°) si ha il minimo di 48° per il miscuglio di 55 p. della prima, e 45 del secondo; e nel caso della naftalina e difenilmetane (fus. a 25°,66) si ha il minimo a 15°,40 per un miscuglio molto prossimo ad 1 molecola di naftilammina per 3 di difenilmetane.

Su questo indirizzo debbono pure richiamarsi le esperienze di Garelli e Ferratini [2] e di Garelli con altri chimici, i quali hanno trovato che pei miscugli di carbazolo e fenantrene non vi è abbassamente, ma si rientra nell'andamento osservato dal Küster, e da Vignon per i miscugli contenenti antracene.

Queste sono le esperienze principali su punto di congelamento (o di fusione) dei miscugli binarj.

Vengono in seguito le esperienze pubblicate lo scorso anno da Paternò e Montemartini, e poi quelle pubblicate nel 1895 da Dahms e da Roloff.

Paternò e Montemartini esaminarono i miscugli di p-xilene e benzina, di p-xilene ed acido acetico, di paraxilene e lenol, di p-xilene e trimetilcarbinol e di trimetilcarbinol e fenol.

Dahms studiò i miscugli di benzina con nitrobenzina, bromuro di etilene, difenilammina, acido acetico, fenol, mentol; di nitrobenzina con bromuro di etilene, acido acetico, fenol, mentol; di bromuro di etilene con difenilammina, naftalina, acido acetico, fenol, mentol.

(1) Zeitschrift phys. Chem. IX, 649.

(2) Gazz. chim. ital. t. XXII, II, pag. 245 e t. XXIII, I, pag. 402.

Finalmente Roloff ha esperimentato con miscugli di acido acetico e benzina, di naftalina e timol, di naftalina e difenilammina, e di acido benzoico e benzina.

Dobbiamo anche citare un lavoro di Pawloski (Ak. d. Wiss. zu Krakau, maggio 1893) che ha esaminato sette coppie di miscugli, ma del quale non abbiamo potuto leggere che un breve sunto pubblicato nel *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie.*

Di altre pubblicazioni che hanno rapporto con questi studj, ma che hanno più indirizzo teorico che sperimentale ci occuperemo, occorrendo, quando discuteremo i risultati.

Parte sperimentale.

1. *Benzina e paraxilene.*

I due idrocarburi erano purissimi e provenivano dalla fabbrica di Kahlbaum; prima di adoperarli furono rettificati sul sodio, e poi solidificati per raffreddamento separandone la parte più facilmente fusibile.

Il punto di congelamento della benzina era 5°,53, quello del paraxilene 13°,35.

Essendo già stato studiato il comportamento del p-xilene nella benzina e quello della benzina nel p-xilene, le nostre esperienze si sono limitate a miscugli di una forte concentrazione.

Paternò o Montemartini ([1]) avevano già studiato questo miscuglio ma senza pervenire alla determinazione del massimo abbassamento nel punto di congelazione.

N. d'ordine	Paraxilene %	Benzina %	Punto di congelamento	
1	100,0	0,0	+13°,35	
2	55,64	44,36	—14 ,15	
3	52,91	47,09	—16 ,25	
4	50,81	49,19	—17 ,17	
5	48,63	51,37	—18 ,86	
6	45,66	54,34	—21 ,49	
7	44,78	55,22	**—22 ,39**	(—21,47)

([1]) Gazz. chim., XXIV, II, pag. 211.

N. d'ordine	Paraxilene %	Benzina %	Punto di congelamento	
8	42,50	57,50	—21 ,51	(—21,41)
9	39,50	60,50	—18 ,07	(—21,47)
10	37,31	62,69	—16 ,51	
11	35,31	64,69	—15 ,23	
12	32,63	67,37	—13 ,49	
13	30,53	69,47	—12 ,03	
14	0,0	100,0	+ 5 ,53	

Per un miscuglio della composizione $2C_6H_6 + C_8H_{10}$ si calcola per cento :

Benzina	59,55
Paraxilene	40,45

N. B. I numeri fra parentisi tanto in questa quanto nelle tabelle successive rappresentano il secondo punto di congelamento (miscuglio eutectico).

2. *Benzina e fenol.*

Il fenol adoperato era purissimo, proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e prima di adoperarlo fu disseccato per parecchi giorni lasciandolo sotto una campana in presenza di acido solforico. Si presentava in cristalli duri friabilissimi.

Anche per questo miscuglio furono fatte le esperienze solo per soluzioni concentrate.

N. d'ordine	Benzina %	Fenol %	Punto di congelamento	
15	0,0	100,0	+ 5°,55	
16	54,79	45,20	— 2 ,57	(—4,43)
17	56,06	43,94	— 2 ,44	(—4,395)
18	57,58	42,42	— 3 ,88	(—4,35)
19	59,13	40,87	— **5 ,275**	(—4,33)
20	60,20	39,80	— 4 ,74	(—4,33)
21	62,40	37,60	– 4 ,05	(—4,33)
22	64,31	35,69	— 3 ,46	(—4,33)
23	65,73	34,27	— 2 ,97	
24	67,70	32,30	— 2 ,43	
25	68,45	31,55	— 2 ,24	
26	100,0	0,0	+40 ,24	

Per un miscuglio $2C_6H_6 + C_6H_6O$ si calcola la composizione centesimale :

Benzina	62,40
Fenol	37,60

3. *Benzina e paraldeide.*

Come è stato osservato già da Paternò e Nasini [1] la paraldeide per la semplice distillazione si trasforma parzialmente in aldeide; ora abbiamo potuto accertarci che questa trasformazione avviene anche alla temperatura ordinaria, onde la paraldeide completamente purificata per cristallizzazioni frazionate, appena fusa se lasciata a se stessa contiene sempre delle tracce di aldeide ordinaria, che ne abbassano notevolmente il punto di fusione.

Conviene perciò nelle ricerche crioscopiche conservare la paraldeide, per tutta la durata delle esperienze, a temperatura inferiore al suo punto di fusione.

Dobbiamo inoltre notare che le esperienze contenute nel seguente quadro furono fatte dal N. 28 al N. 46 aggiungendo della benzina alla paraldeide, e le altre viceversa, e che mentre la benzina adoperata aveva sempre lo stesso punto di congelamento, la paraldeide della prima serie congelava a 11°,61, quella della seconda a 11°,70; si noti pure che in ciascuna serie di esperienze avendo il miscuglio subìto continue fusioni e solidificazioni ed in condizioni diverse di rapporto fra i due componenti tutto lascia supporre che la parziale trasformazione della paraldeide sia avvenuta in grado diverso. Ciò serva a spiegare il fatto che i due miscugli provenienti dalle due diverse serie di esperienze, e che congelano rispettivamente a —14,24 ed a —9°,27, hanno la stessa composizione centesimale ed avrebbero perciò dovuto avere lo stesso punto di congelamento. Non però è del tutto escluso che questa differenza abbia la sua origine in altra causa; supponendo cioè che la benzina e la paraldeide non formino fra loro un liquido perfettamente miscibile in ogni proporzione a bassa temperatura.

[1] Gazz. chim.

N. d'ordine	Paraldeide %	Benzina %	Punto di congelamento
27	100	—	11°,61
28	99,18	0,82	10 ,95
29	97,42	2,58	9 ,57
30	95,84	4,16	8 ,23
31	94,07	5,93	6 ,81
32	92,82	7,18	5 ,70
33	91,17	8,83	4 ,51
34	89,26	10,74	2 ,99
35	87,46	12,54	1 ,53
36	85,83	14,17	0 ,02
37	84,53	15,47	— 1 ,10
38	82,71	17,29	— 2 ,61
39	80,76	19,24	— 4 ,30
40	79,03	20,97	— 5 ,73
41	77,43	22,57	— 7 ,05
42	74,78	25,22	— 9 ,28
43	72,01	27,99	—12 ,01
44	70,68	29,32	—13 ,11
45	69,17	30,83	—14 ,24
46	68,35	31,65	—15 ,05

N. d'ordine	Paraldeide %	Benzina %	Punto di congelamento
47	69,18	30,18	— 9°,27
48	71,08	28,92	— 8 ,20
49	73,72	26,28	— 6 ,70
50	76,37	23,63	— 3 ,88
51	79,03	20,97	— 2 ,68
52	81,30	18,70	— 1 ,76
53	85,52	14,48	— 0 ,72
54	88,02	11,98	+ 0 ,405
55	91,04	8,96	1 ,81
56	92,82	7,18	2 ,58
57	94,93	5,07	3 ,47
58	96,21	3,79	4 ,00
59	97,44	2,56	4 ,50
60	98,85	1,15	5 ,06
61	99,72	0,28	5 ,41
62	100,0	0,0	5 ,55

Per un miscuglio di 1. mol. di benzina ed 1 mol. di paraldeide si calcola per 100 :

Benzina	37,14
Paraldeide	62,86

4. *Bromotoluene e benzina.*

N. d'ord.	Bromotoluene %	Benzina %	Punto di congelamento	
63	100	0,0	26°,71	
64	99,22	0,78	25 ,88	
65	98,58	1,42	25 ,16	
66	97,20	2,80	28 ,76	
67	95,32	4,68	21 ,69	
68	93,12	6,88	19 ,52	
69	89,00	11,00	15 ,32	
70	85,87	14,11	12 ,29	
71	81,68	18,31	8 ,32	
72	77,85	22,15	4 ,75	
73	73,71	26,28	0 ,69	
74	69,97	30,03	— 2 ,61	
75	66,88	33,12	— 5 ,43	
76	63,60	36.40	— 8 ,08	
77	61,53	38,47	—10°,57	
78	57,84	42,16	—13 ,67	
79	57,09	42,91	—14 ,71	(—17,67)
80	56,04	43,96	—15 ,51	(—17,57)
81	49,75	50,25	—16 ,78	
82	46,98	53,02	—14 ,69	
83	41,97	58,03	—11 ,86	
84	36,85	63,15	— 9 ,53	
85	30,75	69,24	— 5 ,98	
86	24,25	75,75	— 3 ,23	
87	20,05	79,95	— 1 ,56	
88	11,91	88,09	+ 1 ,56	
89	5,22	94,78	3 ,81	
90	2,52	97,48	4 ,67	
91	0,90	99,10	5 ,20	
92	0,0	100,0	5 ,48	

Per un miscuscuglio della composizione $2C_6H_6 + C_7H_7Br$ si calcola in 100 parti :

Benzina	47,7
Bromotoluene	52,3

Nelle esperienze crioscopiche coi miscugli di benzina e parabromotoluene, si ha un mezzo appariscente per accorgersi quando una delle due sostanze la fa da solvente e l'altra da corpó sciolto. Partendo da miscugli la benzina è in eccesso, al momento della congelazione i cristalli del solvente che si separano vengono per il loro piccolo peso specifico a galleggiare, ed il fatto si osserva tanto più nettamente quanto più va crescendo la proporzione del bromotoluene, e però il peso specifico della miscela; ma quando si perviene al punto che le funzioni di solvente e sostanza disciolta si invertono, e si comincia per il congelamento a separare il bromotoluene, i cristalli di questo più pesanti vanno in fondo.

5. *Bromotoluene e p-xilene.*

N. d'ord.	Bromotoluene %	Paraxilene %	Punto di cougelamento	
93	100,0	0,0	26°,74	
94	81,54	18,46	20°,14	
95	80,89	19,11	18 ,78	
96	78,31	21,69	17 ,22	
97	75,21	24,79	15 ,82	
98	71,45	28,55	12 ,41	
99	61,73	38,27	9 ,92	
100	57,79	42,20	8 ,81	
101	56,68	43,32	8 ,40	
102	55,24	44,76	7 ,70	
103	53,70	46,30	7 ,35	
104	51,74	48,26	6 ,55	
105	49,45	50,55	5 ,71	
106	46,66	53,34	4 ,81	
107	45,61	54,39	4 ,45	
108	43,79	56,21	3 ,85	(2,47)
109	42,61	57,39	3 ,36	(2,47)

N. d'ord.	Bromotoluene %	Paraxileno %	Punto di congelamento	
110	42,12	57,88	3°,15	(2,47)
111	41,04	58,95	2 ,89	(2,47)
112	40,26	59,73	2 ,75	(2,47)
113	39,22	60,78	2 ,39	(2,53)
114	38,46	61,54	2 .45	(2,53)
115	35,92	64,08	2 ,70	(2,53)
116	34,79	65,21	3 ,60	(2,53)
117	31,19	68,81	4 ,45	
118	0,0	100,0	13 ,35	

Per un miscuglio di $2C_8H_{10} + C_7H_7Br$ in 100 parti si caleola:

Xilene	53,3
Bromotoluene	44,7

6. *Bromotoluene e fenolo.*

Furono fatte due serie di esperienze A e B. Nella prima il massimo abbassamento (14°,69) fu ottenuto per un miscuglio conteneute 55,181 di bromotoluene e 44,819 di fenol; nella seconda il massimo abbassamento (13°,41) si ebbe per un miscuglio di 57,242 di bromotoluene e 42,758 di fenol. Abbiamo voluto notare questo fatto perchè il lettore possa farsi un concetto dei limiti dell'esattezza delle nostre esperienze. Evidentemente risultati più precisi si otterrebbero operando con maggiori cure, mentre le nostre non possono considerarsi che quali esperienze approssimative.

A

N. d'ord.	Fenol %	Bromotoluene %	Punto di congelamento
119	100,0	0,0	40°,06
120	99,44	0,56	39 ,96
121	98,04	1,96	39 ,34
122	94,19	5,81	37 ,68
123	91,00	8,89	36 ,36
124	85,28	14,71	34 ,06
125	81,51	18,49	32 ,48
126	78,32	21,68	30, 75

N. d'ord.	Fenol $^0/_0$	Bromotoluene $^0/_0$	Punto di congelamento	
127	72,02	27,98	28°,51	
128	65,10	34,90	27 ,18	
129	64,72	35,28	25 ,26	
130	59,32	40,68	23 ,18	
131	55,34	44,65	21 ,33	
132	52,57	47,42	20 ,17	
133	51,49	48,51	19 ,51	
134	50,67	49,33	19 ,25	
135	49,62	50,38	18 ,63	(14,05)
136	49,02	50,97	18 ,17	
137	48,06	51,94	18 ,71	(14,05)
138	46,84	53,16	17 ,23	
139	45,58	54,42	16 ,65	(14,11)
140	44,82	55,18	14 ,69	
141	43,50	56,50	14 .71	(14,06)
142	42,05	57,94	14 ,83	(14,11)
143	37,80	62,20	14 ,25	(14,05)

B

N. d'ord.	Fenol $^0/_0$	Bromotolueue $^0/_0$	Punto di congelamento	
144	0,0	100,0	26°,74	
145	1,33	98,67	26 ,12	
146	2,13	97,87	25 ,22	
147	3,76	96,24	24 ,34	
148	5,49	94,50	23 ,63	
149	7,32	92,68	23 ,04	
150	8,58	91,41	22 ,56	
151	10,41	89,59	21 ,99	
152	12,20	87,80	21 ,43	
153	14,21	85,79	20 ,89	
154	16,73	83,27	20 ,23	
155	18,42	81,58	19 ,71	
156	21,75	78,25	18 ,93	
157	23,50	76,49	18 ,43	
158	26,42	73,58	17 ,69	
159	28,58	71,43	17 ,10	(13,49)
160	30,04	69,96	16 ,67	—

N. d'ord.	Fenol %	Bromotoluene %	Punto di congelamento	
161	32,22	67,78	15°,99	—
162	34,44	65,56	15 ,35	(13,65)
163	37,19	62,81	14 ,42	(13,65)
164	38,00	62,00	14 ,14	(13,61)
165	38,57	61,42	14 ,03	—
166	39,54	60,46	13 ,73	(13,62)
167	40,33	59,67	13 ,59	
168	40,91	59,09	13 ,27	(13,65)
169	41,78	58,22	13 ,51	
160	42,76	57,24	**13 ,41**	
171	44,32	55,68	13 ,97	(13,41)
172	46,38	53,62	15 ,07	
173	100,0	0,0	40 ,06	

7. *Bromotoluene e timol.*

Nelle esperienze che seguono si osserva una notevole lacuna nelle concentrazioni fra il n. 189 e 190, essa è dovuta al fatto che per queste concentrazioni intermedie sia per effetto di surfusione, sia per altre cause, riusciva difficilissimo aver dati concordanti nella determinazione del punto di congelamento. Così per esempio nel miscuglio n. 188 una serie serie di determinazione ha dato alternativamente dei numeri variabili da 9°,20 a 13°,63 che è la temperatura che è stata scelta. Non è improbabile che il timol ed il bromotoluene non siano a basse temperature solubile l' uno nell' altro, e che però nelle esperienze dal n. 187 in poi si abbia un miscuglio della soluzione satura di timol in bromotoluene, con un eccesso di timol e che gli sbalzi di temperatura osservati siano dovuti al fatto che un tale miscuglio diversamente agitato può sul termometro agire in modo molto diverso. Chiariremo meglio con un esempio il nostro pensiero. Il p-xilene e l'acqua non si sciolgono; onde se a dell'acqua aggiungiamo del p-xilene il punto di congelamento resterà inalterato a 0°, come se ai p-xilene aggiungiamo acqua il punto di congelamento resterà a 13°,40 p. es., ma ciò in certi limiti perchè se si mischiano l' acqua ed il p-xilene in rapporti eguali e si raffredda il miscuglio agitando continuamente il termometro può dare ora una ora altra indicazione secondo le particelle di ghiaccio o di xilene che vengono in contatto al suo bulbo.

N. d'ord.	Bromotoluene %	Timol %	Punto di congelamento	
174	100,0	0,0	26°,74	
175	99,63	0,37	26 ,53	
176	99,14	0,86	26 ,27	
177	98,13	1,87	25 ,72	
178	96,71	3,29	24 ,97	
179	95,07	4,93	24 ,18	
180	93,00	7,00	23 ,22	
181	90,96	9,04	22 ,35	
182	88,45	11,55	21 ,25	
183	72,94	27,06	15 ,01	
184	70,96	29,04	14 ,11	
185	68,69	31,31	13 ,08	
186	66,63	33,37	12 ,25	
187	64,48	35,51	11 ,35	
188	62,11	37,88	13 ,63	(13°,57)
189	60,57	39,43	15 ,39	(13 ,57)

N. d'ord.	Bromotoluene %	Timol %	Punto di congelamento
190	31,96	68,04	33 ,12
191	31,30	68,70	35 ,64
192	22,87	77,13	38 ,58
193	17,35	82,64	40 ,92
194	12,61	87,39	43 ,02
195	8,31	91,69	45 ,20
196	5,43	94,57	46 ,46
197	3,03	96,97	47 ,26
198	1,87	98,13	48 ,36
199	0,0	100,0	49°,20

Per un miscuglio di 2 mol. di bromotoluene ed una di timol si calcola :

Bromotoluene	69,5
Timol	30,5

8. *Bromotoluene e bromuro di etilene.*

Col bromotoluene ed il bromuro di etilene furono fatte due serie di esperienze. Nella prima (A) serie dalle esperienze 201 a 211 si

cominciò ad aggiungere il bromotoluene al bromuro, sino alla concentrazione indicata; poi si cominciò viceversa e si sospese quando si ebbe sorpassato il massimo abbassamento.

Il massimo abbassamento fu trovato a —6,67 per un miscuglio contenente 57,87 di $C_2H_4Br_2$ e 42,13 di C_7H_7Br. Nella seconda serie (B) si prese per punto di partenza un miscuglio che solidificava già a —2,07 e si andò aggiungendo del bromotoluene sino a conseguire il massimo abbassamento che fu ottenuto a —12,81 per un miscuglio contenente 61 di bromotoluene e 39 di bromuro di etilene. La differenza nelle due serie è veramente notevole. Quella nella percentuale del miscuglio che presenta il massimo abbassamento si spiega facilmente, perchè cominciando da una delle sostanze ed aggiungendo gradatamente l' altra si vanno comulando tutti gli errori di pesata, di volatilizzazione delle sostanze, d' influenza igroscopica e via discorrendo; errori che sono notevolmente diminuiti quando si parte da una concentrazione già vicina al miscuglio eutectico. Non si riesce però così facile spiegare la ragione della differenza nel punto di massimo abbastanza, che raggiunge ben 6° di temperatura, e bisogna supporre che sia dovuta ad alterazione delle sostanze nel primo caso per la più lunga durata dell'esperienze.

A

N. d'ord.	Bromuro di etilene %	Bromotoluene %	Punto di congelamento
200	100,0	0,0	9°,91
201	99,70	0,30	9 ,67
202	98,89	1,12	9 ,10
203	97,62	2,38	8 ,19
204	96,30	3,70	7 ,31
205	94,70	5,30	6 ,16
206	92,82	7,18	4 ,94
207	89,97	10,03	3 ,06
208	88,02	11,98	+ 1 ,80
209	85,04	14,96	— 0 ,29
210	81,17	18,83	— 2 ,63
211	78,97	21,02	— 5 ,85

N. d'ord.	Bromuro di etilene %	Bromotoluene %	Punto di congelamento	
212	58,19	41,81	— 5°,94	(— 6,09)
213	57,87	42,13	— 6 ,67	(— 8,05)
214	57,52	42,48	— 6 ,25	(— 5,91)
215	57,13	42,87	— 5 ,17	(— 6,49)
216	54,77	45,23	— 5 ,59	
217	52,89	47,11	— 2 ,87	
218	49,19	50,81	— 0 ,61	
219	46,29	53,71	+ 2 ,29	
220	40,09	59.91	5 ,80	
221	34,91	65,09	8 ,89	
222	28,17	71,83	12 ,67	
223	23,94	76,05	14 ,93	
224	19,34	80,66	17 ,29	
225	15,21	84,79	19 ,51	
226	7,41	92,59	21 ,00	
227	5,68	94,32	24 ,11	
228	2,76	97,24	25 ,44	
229	0,78	99,22	26 ,36	
230	0,0	100,0	26 ,74	

B

231	81,14	18,06	— 2°,07	(— 5,83)
232	79,70	20,30	— 3 ,44	
233	79,19	20,81	— 4 ,11	
234	77,39	22,62	— 4 ,91	(— 5,45)
235	76,09	23,91	— 5 ,76	
236	74,46	25,54	— 6 ,13	
237	70,35	29,65	—10 ,51	(—12,43)
238	68,73	31,27	—11 ,24	(—12,43)
239	67,62	32,38	—11 ,96	(—12,43)
240	66,94	33,06	—12 ,28	(—12,43)
241	65,65	34,35	—12 ,81	

1 mol. C_7H_7Br 47,5
1 mol. $C_2H_4Br_2$ 52,5

1 mol. C_7H_7Br	31,2
2 mol. $C_2H_4Br_2$	68,8

9. *Bromotoluene e trimetilcarbinol.*

N. d'ord.	Bromotoluene %	Trimetilcarbinol %	Punto di congelamento	
242	0,0	100,0	23°,52	
243	1,01	98,99	22 ,96	
244	3,95	96,05	22 ,28	
245	5,55	94,45	21 ,42	
246	8,57	91,43	19 ,94	
247	12,03	87,97	18 ,30	
248	20,60	79,40	14 ,32	
249	26,87	73,13	12 ,17	
250	30,92	69,09	10 ,45	
251	35,20	64,80	9 ,18	
252	37,59	62,41	8 ,89	
253	38,85	61,15	8 ,76	(8,90)
254	40,10	59,90	9 ,21	(8,91)
255	42,81	57,19	10 ,17	(8,89)
256	46,70	53,30	11 ,54	
257	51,57	48,43	13 ,01	
258	54,11	45,89	13 ,78	
259	58,00	42,00	14 ,73	
260	100,0	0,0		

3 mol. di trimetilcarbinol	66,5
1 mol. di bromotoluene	43,5

---

4 mol. di trimetilcarbinol	65,5
1 mol. di bromotoluene	34,5

10. *Bromotoluene ed etilsuccinimide.*

N. d'ord.	Bromotoluene %	Etilsuccinimide %	Punto di cong.
261	100,0	0,0	26°,73
262	99,02	0,98	26 ,10
263	96,98	3,02	24 ,87

N. d'ord.	Bromotolnene %	Etilsuccinimide %	Punto di congelamento	
264	95,12	4,88	23°,89	
265	92,89	7,10	22 ,75	
266	90,20	9,80	21 ,55	
267	87,75	12,25	20 ,54	
268	85,49	14,51	19 ,69	
269	81,26	18,74	17 ,89	
270	77,43	22,57	16 ,39	
271	71,91	28,09	14 ,21	
272	68,86	31,14	13 ,06	
273	64,37	35,63	11 ,25	
274	62,16	37,84	10 ,24	
275	58,93	41,07	8 ,80	
276	55,49	44,50	7 ,13	
277	53,15	46,85	5 ,73	(0,60)
278	51,40	48,60	4 ,55	(0,60)
279	49,47	50,53	3 ,65	
280	46,98	53,02	1 ,77	(+ 0,84)
281	46,01	53,99	1 ,25	(0,85)
282	44,84	55,15	+ 0 ,54	(0,51)
283	43,46	56,54	+ 0 ,85	
284	38,70	61,30	2 ,82	
285	35,14	64,86	5 ,17	
286	31,06	68,94	7 ,99	
287	26,62	73,38	10 ,54	
288	19,84	80,16	15 ,87	
289	14,13	85,87	19 ,57	
290	7,71	92,29	23 ,62	
291	5,00	95,00	25 ,60	
292	2,83	97,17	26 ,98	
293	1,02	98,98	28 ,11	
294	0,0	100,0	28 ,81	

2 mol. di etilsuccinimide	59,8
1 mol. di bromotoluene	40,2

11. *Bromotoluene e tribenzilammina.*

N. d'ord.	Tribenzilammina %	Bromotoluene %	Punto di congelamento	
295	100,0	0,0	91°,3	
296	98,26	1,73	89 ,7	
297	95,40	4,60	87 ,0	
298	88,87	11,13	79 ,7	
299	77,95	22,05	70 ,7	
300	70,36	29,64	62 ,7	
301	63,00	37,00	54 ,7	
302	44,02	55,98	—	
303	41,80	58,20	27 ,1	
304	40,13	59,87	24 ,42	
305	39,40	60,60	?	
306	37,84	62,16	?	
307	36,31	63,69	19 ,06	
308	35,66	64,34	18 ,00	(14,50)
309	34,77	65,23	16 ,73	(14,50)
310	33,28	66,72	15 ,72	(14,50)
311	30,97	69,03	**14 ,19**	(14,50)
312	29,76	70,24	14 ,82	(14,52)
313	29,11	70,89	15 ,23	(14,48)
314	0,0	100,0	—	

1 mol. di bromotoluene	37,3
1 mol. di tribenzilammina	62,7

12. *Bromotoluene e veratrol.*

Anche per il veratrol ed il bromotoluene furono fatte due serie di esperienze, ed è chiaro che sono più attendibili i risultati della seconda, nella quale si cominciò da un miscuglio già in proporziono vicina a quello che produce il massimo abbassamento. Nella prima serie il massimo abbassamento è —5,95 per un miscuglio di 50,36 di veratrol e 49,64 di bromotoluene; nella seconda è —3,33 per un miscuglio di 47,36 di veratrol e 52,64 di bromotoluene. Si hanno quindi errori in limiti corrispondenti a quelli osservati pel miscuglio di bromotoluene e fenol.

A

N. d'ord.	Bromotoluene %	Veratrol %	Punto di congelamento	
315	100,0	0,0	26°,74	
316	99,45	0,55	26 ,39	
317	98,28	1,72	25 ,67	
318	97,15	2,85	24 ,95	
319	95,51	4,49	23 ,95	
320	93,74	6,26	22 ,91	
321	91,46	8,54	21 ,61	
322	89,54	10,45	20 ,25	
323	86,41	13,59	18 ,35	
324	82,76	17,24	16 ,25	
325	79,09	20,91	14 ,07	
326	75,32	24,68	11 ,75	
327	72,00	28,00	9 ,85	
328	68,53	31,46	7 ,45	
329	66,13	33,86	6 ,08	
330	63,52	36,48	4 ,35	
331	59,48	40,52	+ 2 ,20	
332	56,98	43,02	— 0 ,18	
333	54,22	45,78	— 3 ,22	
334	49,64	50,36	— 5 ,95	(— 8,76)

N. d'ord.	Bromotoluene %	Veratrol %	Punto di congelamento
335	52,13	47,87	— 2 ,17
236	49,48	50,52	— 2 ,11
337	47,70	52,30	— 0 ,07
338	43,71	56,29	+ 2 ,69
339	39,23	60,77	4 ,90
340	34,41	65,59	7 ,43
341	29,14	70,86	10 ,11
342	24,31	75,69	11°,95
343	14,87	85,13	16 ,22
344	9,51	90,49	18 ,39
345	5,63	94,37	19 ,93
346	4,07	95,93	20 ,89
347	1,45	98,55	21 ,63
348	0,0	100,0	22 ,22

B

N. d'ord.	Bromotoluene %	Veratrol %	Punto di congelamento	
349	47,15	52,85	+ 0°,27	
350	49,62	50,38	— 1 ,49	
351	52,64	47,36	— 3 ,33	(— 8,37)
352	53,93	46,06	— 1 ,93	
353	54,61	45,39	— 1 ,99	
354	55,70	44,30	— 1 ,51	(— 2,21)
255	56,74	43,26	— 0 ,37	(— 2,21)
356	57,70	42.30	+ 0 ,33	(— 2,21)

Per un miscuglio a molecole eguali di veratrol e bromotoluene si ha la composizione centesimale seguente :

Bromotoluene	55,3
Veratrol	44,7

13. *Paraxilene e bromuro di etilene.*

Nelle esperienze della prima serie A partendo dal bromuro di etilene ed aggiungendo gradatamente il p-xilcne (esp. n. 357 a n. 373) dopo il miscuglio che si congelava a —16°,60 la forte surfusione non ci permise di fare altre determinazioni. Similmente partendo dal p-xilene ed aggiungendo gradatamente del bromuro di etilene dopo il miscuglio che congelava a —8,29 ci fu difficile continuare le esperienze. Nelle esperienze della serie B invece partendo da un miscuglio di bromuro di etilene e di p-xilene il cui punto di congelamento era già a —18,19 ci fu più facile conseguire il massimo abbassamento, e la temperatura di —18°,85 ci sembra determinata con sufficiente esattezza.

A

N. d'ord.	Paraxilene %	Bromuro d'etileno %	Puuto di cong.
357	0,0	100	10°,00
358	0,32	99,68	9 ,62
359	0,90	99,10	9 ,00
360	1,62	98,37	8 ,22

N. d'ord.	Paraxilene %	Bromuro d'etilene %	Punto di congelamento
361	2,63	97,37	7°,18
362	3,97	96,03	5 ,80
363	6,19	93,81	3 ,55
364	7,49	92,51	2 ,365
365	9,68	90,31	0 ,11
366	11,93	88,07	— 1 ,93
367	15,36	84,64	— 4 ,87
368	17,15	82,85	— 6 ,81
369	18,75	81,24	— 8 ,12
370	19,92	80,08	— 9 ,155
371	25,39	74,61	—12 ,44
372	27,46	72,54	—16 ,60
373	29,17	70,82	?
374	41,34	58,66	? sotto —10°
375	44,59	55,41	— 8°,29
376	47,69	52,31	— 6 ,79
377	49,71	50,29	— 5 ,74
378	51,74	48,26	— 4 ,86
379	56,13	43,87	— 2 ,50
380	59,68	40,32	— 0 ,41
381	63,67	36,33	+ 1 ,28
382	67,50	32,50	3 ,19
383	72,49	27,51	5 ,05
384	76,26	23,74	6 ,53
385	81,68	18,32	8 ,30
386	90,14	9,86	10 ,825
387	96,24	3,75	11 ,94
388	98,15	1,85	12 ,885
389	100,0	0,0	13 ,35

B

N. d'ord.	Paraxilene %	Bromuro d'etilene %	Punto di congelamento
390	0,0	100,0	10°,00
391	23,85	76,15	—13 ,19
392	24,93	75,07	—14 ,23

N. d'ord.	P-xilene %	Bromuro d'etilene %	Punto di congelamento	
393	27,82	72,18	—16°,95	
394	29,86	70,14	(non sol. a	—18°,61)
395	32,74	67,26	—18 ,85	(—18,97)
396	34,32	65,68	—17 ,95	(—18,69)
397	36,06	63,94	—15 ,55	(—18,68)
398	40,28	59,72	—12 ,33	
399	42,79	57,20	—10 ,53	
400	100,0	0,00	13 ,35	

Per un miscuglio equimolecolare si ha la composizione centesimale

Paraxilene	36,05
Bromuro di etilene	63,95

14. *Paraxilene e paraldeide.*

Le esperienze con la paraldeide ed il paraxilene furono fatte in tre gruppi; uno partendo da paraldeide ed aggiungendo paraxilene, l' altro operando in senso inverso, ed il terzo gruppo partendo da un miscuglio. Nelle esperienze del primo gruppo si era già conseguito il massimo abbassamento a —14,14; nell'ultimo si ebbe a —14,04; oltre la piccola differenza in queste temperature è anche notevole la concordanza fra la composizione dei miscugli nel primo caso essendo 38,1 di paraxilene e 61,9 di paraldeide e nell'altro 38,07 e 61,93.

A

N. d'ord.	Paraxilene %	Paraldeide %	Punto di congelamento
401	100	0,0	13°,35
402	99,09	0,90	13 ,00
403	97,91	2,09	12 ,59
404	96,10	3,89	11 ,99
405	94,19	5,80	11 ,34
406	92,98	7,01	10 ,94
407	88,84	11,16	9 ,53
408	86,24	13,76	8 ,62

N. d'ord.	Paraldeide %	Paraxilene %	Punto di congelamento	
409	82,56	17,44	7°,20	
410	79,82	20,18	6, 29	
411	77,67	22,33	5 ,35	
412	74,86	25,14	4 ,24	
413	71,20	28,80	2 ,90	
414	67,74	32,26	1 ,08	
415	66,27	33,73	0 ,40	
416	64,40	35,60	— 0 ,32	
417	62,57	37,43	— 1 ,17	
418	59,89	40,10	— 1, 91	
419	59,28	40,72	— 2 ,71	
420	56,43	43,57	— 4 ,14	
421	54,58	45,42	— 5 ,00	
422	52,98	47,02	— 5 ,54	
423	51,56	48,44	— 6 ,52	
424	49,39	50,65	— 7 ,60	
425	39,79	60,21	—13 ,46	(—13,82)
426	38,10	61,90	—**14 ,14**	(—13,82)
427	36,43	63,57	—12 ,83	(—13,87)
428	33,91	66,09	—12 ,06	
429	29,66	70,33	— 8 ,02	
430	25,49	74,51	— 5 ,40	
431	22,28	77,72	— 3 ,21	
432	19,22	80,77	— 1 ,04	
433	16,39	83.61	+ 0 ,74	
434	13,27	86,73	2 ,79	
435	9,68	90,32	5 ,03	
436	6,45	93,55	7 ,12	
437	4,15	95,85	8 ,62	
438	2,80	97,20	9 ,45	
439	1,92	98,08	9 ,98	
440	0,68	99,32	10 ,78	
441	0,0	100,0	11 ,24	

B

442	100,0	0,0	11 ,70
443	65,35	34,64	—11 ,85

N. d'ord.	Paraldeide %	Paraxilene %	Punto di congelamento	
444	64,23	35,77	—12°.305	
445	62,79	37,21	—13 ,51	(—13,96)
446	61,93	38,07	—14 ,04	(—13,96)
447	60,86	39,14	—13 ,89	(—13,94)
448	59,99	40,00	—13 ,92	(—13,83)
449	59,60	40,40	—13 ,87	(—13,84)
450	59,33	40,67	—13 ,88	(—13,85)
451	59,09	40,91	—13 ,81	(—13,855)
452	57,79	42,21	—12 ,86	(—13,83)
453	57,30	42,70	—12 ,01	(—13,83)
454	0,0	100,0	+13 ,35	

Per un miscuglio di 2 mol. di paraxilene ed 1 mol. di paraldeide si calcola in 100 parti :

Paraxilene	38,37
Paraldeide	61,63

15. *Paraxilene e fenol.*

Anche questo miscuglio fu precedentemente esaminato da Paternò e Montemartini ([1]) e si ottenne l'abbassamento massimo di 3°,995 per un miscuglio di p. 60,543 di p-xilene (p. f. 13°,18) e p. 39,457 di fenol (p. fus. 37°,02). Nelle esperienze attuali adoperando prodotti più puri cioè fenol fus. a 40°,24 e p-xilene fusibile a 13°,35 il massimo abbassamento si consegue ad una temperatura più elevata (5°,57-5°60), e si nota inoltre che per una concentrazione variabile dal 63 al 66 di p-xilene per 34 a 37 di fenol, la temperatura di congelamento varia pochissimo, anzi tenuto presente gli errori inevitabili di osservazione e di esperimento , può dirsi costante. Ciò senza dubbio è dovuto al fatto che a temperatura inferiore ai 6° il fenol ed il p-xilene non sono miscibili in ogni proporzione.

([1]) Gazz. chim. XXIV, II, pag. 217.

N. d'ord.	Fenol %	Paraxilene %	Punto di congelamento	
455	100,0	0,0	40°,24	
456	44,08	55,32	9 ,79	
457	42,05	57,35	8 ,42	
458	39,78	60,21	7 ,17	
459	38,07	61,93	6 ,11	(5,68)
460	37,59	62,41	6 ,00	(5,705)
461	37,04	62,96	**5 ,575**	(5,715)
462	36,79	63,21	5 ,62	(5,71)
463	36,30	63,70	5 ,705	(5,715)
464	35,85	64,15	5 ,71	
465	35,05	64,95	**5 ,60**	(5,71)
466	34,28	65,72	5 ,68	(5,705)
467	33,07	66,93	5 ,94	(5,69)
468	31,82	68,18	6 ,095	(5,675)
469	31,01	68,99	6 ,33	
470	30,38	69,62	6 ,44	
471	0,0	100,0	13 ,35	

Composizione centesimale del miscuglio $2C_8H_{10} + C_6H_6O$:

Paraxilene	69,29
Fenol	30,71

16. *Paraxilene e veratrol.*

Furono fatte due gruppi di esperienze uno partendo dal p-xilene ed aggiungendo gradatamente del veratrol, sino a superare il massimo abbassamento; l'altro operando in senso inverso ed arrivando sempre al massimo abbassamento; nel primo caso il massimo abbassamento conseguito fu di 4°,00 per un miscuglio di 48,99 di xilene per 51,01 di veratrol; nel secondo il massimo abbassamento trovato fu —3°,99 per un miscuglio di 48,55 di xilene per 51,45 di veratrol. La concordanza, avuto riguardo al modo di operazione, non potrebbe essere maggiore.

La composizione centesimale di un miscuglio equimolecolare di xilene e veratrol è:

Xilene	43,4
Veratrol	56,6

N. d'ord.	P-xilene %	Veratrol %	Punto di congelamento	
472	100,0	0,0	13°,35	
473	82,83	17,17	8 ,04	
474	81,32	18,67	7 ,45	
475	79,58	20,42	6 ,95	
476	76,73	23,27	6 ,19	
477	73,90	26,10	5 ,25	
478	70,03	29,97	4 ,03	
479	66,48	33,52	2 ,97	
480	62,26	37,74	+ 1 ,47	
481	57,70	42,30	— 0 ,75	(— 3,69)
482	55,63	44,37	— 1 ,51	
483	54,72	45,28	— 2 ,04	(— 3,67)
484	53,68	46,32	— 2 ,54	(— 3,65)
485	52,79	47,21	— 2 ,91	(— 3,75)
486	51,99	48,01	— 2 ,89	(— 3,63)
487	50,86	49;13	— 3 ,38	(— 3,63)
488	48,99	51,01	— 4 ,00	
489	48,08	51,92	— 3 ,63	(— 3,63)
490	47,04	52,96	— 3 ,59	
491	45,81	54,19	— 3 ,83	(— 3,63)
492	45,01	54,99	— 3 ,35	(— 3,63)
493	51,79	48,21	— 2 ,39	
494	50,16	49,84	— 3 ,21	(— 3,67)
495	48,55	51,45	— 3 ,99	(— 3,68)
496	46,47	53,53	— 3 ,67	
497	45,54	54,46	— 3 ,67	(— 3,71)
498	44,57	55,43	— 3 ,67	(— 3,07)
499	42,65	57,35	— 1 ,99	(— 3,67)
500	41,03	58,98	— 1 ,71	(— 3,67)
501	36,78	63,22	+ 1 ,73	

N. d'ord.	P-xilene %	Veratrol %	Punto di congelamento
502	34,59	65,41	3°,08
503	29,19	70,81	5 ,85
504	23,53	76,47	8 ,25
505	20,32	79,68	10 ,64
506	17,57	82,43	12 ,27
507	13,73	86,27	14 ,33
508	10,41	89,59	16 ,10
509	7,58	92,52	17 ,89
510	4,10	95,90	19 ,87
511	1,87	98,13	21 ,23
512	0,68	99,32	21 ,91
513	0,0	100,0	22 ,40

17. *Paraxilene ed acido acetico.*

Questo miscuglio era già stato studiato da Paternò e Montemartini [1] adoperando p-xilene fus. a 13°,18 ed acido acetico fus. a 15°,29. Il massimo abbassamento fu allora trovato a 0°,51. Nelle esperienze presenti col p-xilene fusibile a 13°,35 e con acido acetico fusibile a 15°,05 si ebbe invece 0,17. Nel primo caso il miscuglio era formato di 52,4 di xilene e 47,6 di acido acetico; nel secondo di 51,47 di xilene e 48,53 di acido acetico.

N. d'ord.	Ac. acetico %	Paraxilene %	Punto di congelamento	
514	100,0	0,0	15°,05	
515	60,50	39,50	4 ,56	
516	60,16	39,84	4 ,30	
517	59,60	40,40	3 ,95	(0,035)
518	57,83	42,17	3 ,39	(0,04)
519	56,25	43,75	2 ,73	(0,065)
520	54,75	45,24	1 ,77	
521	53,44	46,56	1 ,30	(0,06)

(1) Gazz. chim. t. XXIV, II, pag. 214.

N. d'ord.	Ac. acetico %	Paraxilene %	Punto di congelamento	
522	51,75	48,25	0°,95	
523	51,05	48,94	0 ,60	(0,075)
524	49,90	50,10	0 ,21	
525	48,53	51,47	0 ,17	
526	47,72	52,28	0 ,31	(0,14)
527	47,01	52,99	0 ,55	(0,11)
528	46,26	53,74	0 ,76	(0,09)
529	0,0	100,0	13 ,35	

Per uo miscuglio di 2 mol. di acido acetico ed 1 mol. di xilene si calcola :

Acido acetico	53,09
Paraxilene	46,91

18. *Paraxilene ed etilsuccinimide.*

Le esperienze furono come al solito fatte in due gruppi prendendo in uno come solvente il p-xilene nell'altro la etilsuccinimide: e per ciascun gruppo si pervenne ad una concentrazione tale da conseguire l'invertimento del fenomono. Il massimo abbassamento in uno dei due casi fu trovato a —2,63 per un miscuglio di 63,72 di etilsuccinimide e 36,28 di p- xilene, nell'altro a —2,73 per un miscuglio di 61,82 di etilsuccinimide e 38,14 di p-xilene.

La composizione centesimale di un miscuglio di 2 mol. di etilsuccinimide e di 1 mol. di p-xilene è :

Etilsuccinimide	70,6
Paraxilene	29,4

N. d'ord.	Etilsuccinimide %	P-xilene %	Punto di congelamento
530	100,00	0,0	28°,81
531	90,92	9,08	20 ,27
532	88,84	11,16	18 ,32
533	87,33	12,67	16 ,65

N. d'ord.	Etilsuccinimide %	P-xilene %	Punto di congelamento	
534	84,26	15,74	14°,35	
535	79,95	20,05	10 ,93	
536	76,10	23,90	8 ,21	
537	72,39	27,61	4 ,34	
538	70,51	29,49	2 ,94	
539	68,28	31,71	+ 1 ,44	
540	66,05	33,95	— 0 ,30	
541	63,72	36,28	— 2 ,63	
542	61,08	38,90	— 2 ,47	
543	59,01	40,98	— 2 ,12	(— 2,46)
544	56,11	43,89	— 1 ,39	(— 2,50)
545	61,86	38,14	— 2 ,73	(— 2,48)
546	58,29	41,71	— 2 ,07	(— 2,47)
547	56,96	43,04	— 1 ,71	(— 2,50)
548	55,15	44,85	— 1 ,08	(— 2,48)
549	53,21	46,79	— 0 ,51	(— 2,39)
550	51,48	48,52	— 0 ,04	(— 2,39)
551	47,59	52,41	+ 1 ,53	
552	41,67	58,33	3 ,04	
553	33,99	66,01	4 ,85	
554	25,62	74,37	6 ,64	
555	18,15	81,85	8 ,29	
556	11,32	88,68	9 ,99	
557	6,86	93,14	11 ,18	
558	4,88	95,12	11 ,71	
559	3,04	96,96	12 ,23	
560	1,33	99,67	12 ,78	
561	0,0	100,0	13 ,28	

19. *Bromuro di etilene e paraldeide.*

Furono fatte due serie di esperienze; una partendo dalla paraldeide ed aggiungendo $C_2H_4Br_2$ sino a conseguire e sorpassare il massimo abbassamento; l' altra partendo da un miscuglio a circa parti eguali delle due sostanze ed aggiungendo poi gradatamente nuovo bromuro di etilene. Nelle prime esperienze il massimo ab-

bassamento fu —17°,20 per un miscuglio di 43,154 di paraldeide e 56,846 di bromuro; nelle seconde, che sono più attendibili, il massimo abbassamento fu —18,23 per un miscuglio di 41,99 di paraldeide e di 58,01 di bromuro di etilene.

Per un miscuglio equimolecolare delle due sostanze si calcola la seguente composizione centesimale:

Paraldeide	41,25
Bromuro di etilene	58,75.

A

N. d'ordine	Paraldeide %	Bromuro di etilene %	Punto di congelamento
562	100	0,0	12°,03
563	99,65	0,35	11 ,85
564	98,73	1,27	11 ,53
565	97,47	2,53	11 ,085
566	93,79	6,21	9 ,74
567	81,51	18,49	4 ,71
568	77,28	22,72	2 ,86
569	73,60	26,40	0 ,95
570	67,57	32,43	— 1 ,88
571	63,36	36,64	— 4 ,35
572	57,14	42,86	— 7 ,68
573	55,25	44,75	— 8 ,85
574	51,87	48,13	—11 ,015
575	48,97	51,03	—13 ,265
576	44,92	55,08	—15 ,70
577	43,15	56,85	—17 ,20
578	34,87	65,13	—16 ,89
579	32,88	67,12	—15 ,61
580	31,92	68,07	—14 ,92
581	29,28	70,72	—12 ,90
582	0,0	100,0	+ 10 ,0

B

N. d'ord.	Paraldeide %	Bromuro di etilene %	Punto di congelamento
583	100	0,0	11°.74
584	47,83	52,17	—15 ,31
585	46,31	53,69	—14 ,77
586	43,77	56,23	—17 ,37
587	41,99	58.01	—**18 ,23**
588	32,47	67,53	—15 ,87
589	31,19	68,81	—14 ,75
590	29,38	70,62	—13 ,36
591	18,09	71,91	—11 ,91
592	0,0	100,00	—10 ,00

20. *Bromuro di etilene e fenol.*

N. d'ord.	Fenol %	Bromuro d'etilene %	Punto di congelamento	
593	100	0,0	40°,24	
594	47,59	52,41	15 ,73	
595	44,88	55,12	14 ,33	
596	42,58	57,42	12 ,96	
597	40,22	59,78	11 ,30	
598	38,14	61,86	9 ,89	
599	36,35	63,65	8 ,58	
600	34,26	65,74	7 ,27	
601	32,14	67,86	5 ,63	
602	30,30	69,70	4, 43	
603	28,98	71,02	3 ,52	
604	26,46	73,54	2 ,45	
605	24,87	75,13	1 ,21	
606	22,18	77,81	— 1 ,19	
607	21,50	78,49	— **1 ,32**	(— 0,71)
608	20,99	79,01	— 1 ,12	(— 0,71)
609	20,46	79,54	— 0 ,96	(— 0,75)
610	19,73	80,27	— 0 ,63	(— 0,75)
611	18,69	81,31	— 0 ,24	(— 0,77)

N. d'ord.	Fenol %	Bromuro d'etilene %	Punto di congelamento	
612	17,20	82,80	+ 0°,26	(— 0,81)
613	16,04	83,96	0 ,76	
614	14,86	85'14	1 ,22	
615	14,27	85,73	1 ,46	
616	13,86	86,14	1 ,58	
617	0,0	100,00	10 ,00	

21. *Fenol e difenilmetane.*

Le esperienze A furono fatte partendo dal difenilmetane ed aggiungendo fenol fino all'invertimento del fenomeno; in quelle B si partì da un miscuglio delle due sostanze. Nel primo caso il massimo abbassamento fu trovato a 10°,01 per un miscuglio di p. 60,84 di difenilmetane e p. 39,56 di fenol; nel secondo caso il massimo abbassamento è ad 11°,52 per un miscuglio di 61,32 di difenilmetane e 38,68 di fenol. Deve però notarsi che il difenilmetane nelle seconde esperienze fondeva a 24°,68, mentre quello delle prime fondeva a 24°,45.

La composizione centesimale di un miscuglio equimolecolare delle due sostanze : è

Difenilmetane	64,13
Fenol	35,87

A

N. d'ord.	Difenilmetane %	Fenol %	Punto di congelamento	
618	100,0	0,0	24°,45	
619	99,53	0,46	24 ,16	
620	98,77	1,22	23 ,705	
621	97,98	2,02	23 ,23	
622	96,41	3,59	22 ,47	
623	94,63	5,37	21 ,73	
624	91,92	8,08	20 ,72	

625	67,54	32,46	12 ,75	(11,45)
626	67,20	32,80	12 ,84	(11,38)

N. d'ord.	Difenilmetane %	Fenol %	Punto di congelamento	
627	66,54	33.45	12°,68	(11,27)
628	65,64	34,36	12 ,35	(11,24)
629	64,06	35,94	11 ,87	(11,295)
630	62,93	37,07	11 ,585	(11,295)
631	62,47	37,53	11 ,26	(11,325)
632	60,84	39,16	**10 ,01**	(11,30)
633	59,06	40,94	10 ,51	(11,235)
634	58,23	41,77	11 ,05	(11,235)
635	56,56	43,44	11 ,93	(11,20)
636	55,14	44,85	12 .87	
637	52,79	47,21	14 ,07	
638	51,01	48,99	15 ,44	
639	48,92	51,08	16 ,73	
640	0,0	100,00	—	

B

641	85,76	14,24	18°,40	
642	81,93	18,07	17 ,20	
643	79,27	20,73	16 ,49	
644	76,60	23,40	15 ,35	
645	72,80	27,19	14 ,54	
646	68,44	31,56	13 ,24	(11,30)
647	65,79	34,21	12 ,28	(11,46)
648	63,34	36,66	11 ,69	(11,50)
649	61,32	38,68	**11 ,52**	
650	58,67	41,32	11 ,94	(11,49)
651	56,57	43,43	12 ,94	

22. *Fenol e timol.*

N. d'ord.	Timol %	Fenol %	Punto di congelamento
652	100	0,0	49°,24
653	99,30	0,70	48 ,56
654	98,55	1,45	47 ,88
655	97,20	2,68	46 ,87
656	96,25	3,75	46 ,00

N. d'ord.	Timol %	Fenol %	Punto di congelamento
657	94,92	5,08	44°,79
658	93,15	6,85	43 ,54
659	92,23	7,77	42 ,84
660	90,95	9,05	41 ,69
661	89,35	10,65	40 ,52
662	84,15	15,85	36 ,84
663	82,11	17,89	35 ,43
664	79,46	20,54	33 ,64
665	77,42	22,58	32 ,20
666	75,30	24,69	30 ,80
667	73,72	26,28	29 ,75
668	73,15	26,85	29 ,23
669	71,01	28,99	26 ,82
670	69,17	30,83	25 ,09
671	67,55	32,44	24 ,38
672	65,68	34,32	22 ,40
673	62,23	37,77	20 ,50
674	60,51	39,45	19 ,17

N. d'ord.	Timol %	Fenol %	Punto di congelamento
675	57,66	42,34	15 ,58
676	56,52	43,48	14 ,74
677	54,99	45,01	13 ,31
678	53,19	46,81	11 ,89
679	51,55	48,45	9 ,68
680	50,31	49,69	8 ,29
681	48,17	51,83	7 ,47
682	46,41	53,59	9 ,08
683	44,66	55,34	10 ,80
684	41,51	58,49	12 ,90
685	24,72	75,28	25 ,82
686	22,33	77,67	27 ,57
687	23,32	76,67	28 ,66
688	17,81	82,19	30 ,24
689	15,48	84,52	31 ,58
690	13,09	86,91	32 ,82
691	11,01	88,99	33 ,86

N. d'ord.	Timol %	Fenol %	Punto di congelamento
692	9,81	91,19	35°,07
693	6,69	93,31	36 ,20
694	4,72	95,28	37 ,12
695	3,30	96,70	37 ,78
696	2.27	97,73	38 ,30
697	1,43	98,57	38 ,77
698	0,79	99,20	39 ,C7
699	0,31	99,69	39 ,40
700	0,0	100,0	39 ,53

P. m. fenol 94 — 2 mol. fenol 55,63
Id. timol 150 — 1 mol. timol 44,37

23. *Fenol e trimetilcarbinol.*

Degno di tutto interesse è il comportamento crioscopico dei miscogli di fenol e di trimetilcarbinol. Fra le sostanze finora esaminate ha solo relazione col comportamento dei miscugli di acqua e di anidride solforica. Questi ultimi miscugli sono stati studiati da R. Krietsch ed è stato trovato, che aggiungendo dell'anidride solforica all'acqua il punto di congelamento va gradatamente scendendo sino a circa -90^0 per un miscuglio della composizione $12H_2O + SO_3$, poi sale a -40^0 per un miscuglio $5H_2O + SO_3$, per ridiscendere a -70^0 per un miscuglio $3H_2O + SO_3$, poi risale a $+8^0$ per il miscuglio $2H_2O + SO_3$, ridiscende a -35^0 risale a $+9^0$, ridiscende ancora a -10^0 risale a $+30^0$ circa per il miscuglio SO_3+H_2O, ridiscende ancora a $+3^0$ circa per H_2O+3SO_3 e risale nuovamente a $+27^0$ circa per un miscuglio H_2O+8SO_3. Le esperienze che abbiamo fatto col fenol ed il trimetilcarbinol non sono certamente così complete, nè sono state fatte con tutta esattezza, ma abbiamo potuto accertarci di ben 5 depressioni, appunto come pei miscugli di SO_3 ed H_2O.

A differenza però di quello che avviene con l'anidride solforica e l'acqua, nel caso dei miscugli di trimetilcarbinol e fenol vi sono concentrazioni per le quali variando di pochissimo, si hanno grandi sbalzi nel punto di congelamento, ed altre nelle quali pure per notevoli variazioni il punto di congelamento oscilla in limiti ristrettissimi.

Nelle prime esperienze di Paternò e Montemartini [1] si era già osservato il comportamento anomalo di questo miscuglio, però il fenomeno non era stato esaminato in tutta la sua estensione.

Il notevole sbalzo di temperatura che si osserva nelle esperienze 728 e 729 non è improbabile che possa spiegarsi in modo simile come abbiamo cercato di interpretare le anomalie osservate nel miscuglio di p-bromotoluene e timol.

N. d'ord.	Trimetilcarbinol %	Fenol %	Punto di congelamento	
701	100	0,0	24°,95	
702	98,09	1,91	23 ,38	
703	94,51	5,49	19 ,70	
704	91,04	8,96	15 ,86	
705	87,38	12,62	11 ,25	
706	82,90	17,10	9 ,65	
707	81,89	18,11	10 ,69	(8,34)
708	79,72	20,28	13 ,66	(8,14)
709	76,95	23,05	16 ,21	
710	73,72	26,28	18 ,85	
711	70,77	29,22	20 ,60	
712	65,83	34,17	22 ,60	
713	61,89	38,11	23 ,11	
714	57,23	42,78	22 ,54	
715	53,89	46,11	21 ,60	
716	69,87	30,13	19 ,95	
717	64,92	35,08	23 ,10	
718	62,69	37,31	23 ,28	
719	60,54	39,45	23 ,29	
720	58,10	41,90	22 ,99	
721	54,28	45,72	21 ,80	
722	51,45	48,55	20 ,07	
723	48,51	51,49	18 ,17	
724	45,82	54,18	15 ,44	
725	43,42	56,58	12 ,85	
726	40,66	59,32	9 ,34	
727	39,43	60,56	7 ,54	

[1] Gazz. chim., XXIV, II, pag. 220.

N. d'ord.	Trimetilcarbinol %	Fenol %	Punto di congelamento
728	37,88	62,12	4°,48
729	36,62	63,38	12 ,99
730	35,58	64,41	13 ,68
731	46,98	53,02	16 ,44
732	43,71	56,29	13 ,10
733	41,94	58,06	10 ,95
734	40,55	59,45	10 ,07
735	39,08	60,92	10 ,79
736	37,71	62,29	12 ,05
737	36,64	63,36	13 ,13
738	34,17	65,83	14 ,17
739	32,66	67,34	14 ,83
740	31,23	68,77	15 ,30
741	29,94	70,06	15 ,56
742	28,76	71,24	15 ,66
743	27,27	72,73	15 ,75
744	25,34	74,66	15 ,54
745	24,56	75,44	15 ,12
746	23,01	76,99	14 ,47
747	22,15	77,85	14 ,04
748	20,86	79,14	9 ,30
749	19,22	80,78	12 ,24
750	0,0	100,0	40 ,87

24. *Trimetilcarbinol e timol.*

Dietro i risultati ottenuti coi miscugli di trimetilcarbinol e fenol, abbiamo creduto utile studiare anche il comportamento dei miscugli di trimetilcarbinol ed altri fenoli, ed abbiamo scelto il timol. Partendo come solvente dall' una o dall' altra delle due sostanze si perviene ad un punto in cui i miscugli presentano in tal grado il fenomeno della surfusione da rendere impossibile la continuazione delle esperienze. Dai risultati che seguono si deduce però che il comportamento dei miscugli di trimetilcarbinol è timol e regolare e non presenta nessuna delle anomalie osservate nel caso precedente.

N. d'ord.	Trimetilcarbinol °/₀	Timol °/₀	Punto di congelamento
751	100,0	0,0	24°,97
752	98,99	1,01	24 ,47
753	96,53	3,47	22 ,97
754	92,44	7,56	20 ,02
755	89,57	10,42	17 ,87
756	86,49	13,51	15 ,47
757	83,52	16,48	12 ,16
758	80,69	19,31	9 ,87
759	79,74	20,26	6 ,74
760	76,06	23,94	2 ,31
761	75,20	24,79	— 2 ,27
762	72,59	27,41	— 7 ,17
763	69,99	30,01	—12 ,82
764	65,90	34,10	non solidifica a —20°
765	59,18	40,81	—
766	27,87	72,13	— 3 ,72
767	25,25	74,75	+ 9 ,28
768	21,72	78,27	15 ,60
769	20,02	79,98	18 ,84
770	16.45	83,55	25 ,33
771	13,13	86,87	31 ,11
772	9,46	90,54	37 ,71
773	4,10	95,90	43 ,89
774	0,82	99,18	48 ,15
775	0,0	100,0	49 ,12

25. *Acido acetico e timol.*

Le esperienze che seguono non sono complete. Nelle esperienze dal N. 795 al N. 816 fu adoperato acido acetico che congelava a 15°,05. Nelle altre si partì da acido acetico che aveva assorbito dell'acqua e che congelava invece a 14°,55. A quest'acqua è dovuto senza dubbio il fatto della eccezionale differenza nel punto di congelamento di miscugli di composizione centesimale così vicina quali

sono quelli di N. 794 e di n. 795. Abbiamo voluto riparlare di queste esperienze per dimostrare l'influenza notevolissima che ha in questi casi la presenza dell'acqua, che diminuendo la solubilità reciproca delle sostanze conduce a risultati tanto diversi. Ed anche qui non è improbabile che a fornire risultati così saltuari influisca la medesima azione di cui ci siamo occupati a proposito del bromotoluene e timol.

N. d'ord.	Timol %	Acido acetico %	Punto di congelamento
776	100,0	0,0	49°,32
777	99,41	0,59	48 ,50
778	99,35	0,64	47 ,17
779	97,11	2,89	45 ,82
780	95,39	4,61	44 ,07
781	93,57	6,43	42 ,02
782	91,12	8,88	40 ,04
783	89,60	10,40	38 ,71
784	86,92	13,08	36 ,61
785	83,92	16,08	34 ,07
786	80,36	19,64	30, 73
787	78,48	21,52	29 ,09
788	74,95	25,05	26 ,26
789	71,84	28,15	22 ,38
790	67,98	32,02	18 ,55
791	66,84	33,16	17 ,43
792	62,57	37,43	11 ,97
793	60,66	39,34	10 ,68
794	57,85	42,15	7, 48
795	56,27	43,73	— 8 ,76
796	54,47	45,53	— 6 ,99
797	52,46	47,54	— 5 ,75
798	49,83	50,17	— 4 ,27
799	47,88	52,12	— 3 ,01
800	46,18	53,82	— 2 ,04
801	44,43	55,57	— 1 ,05
802	41,93	58,07	+ 0 ,54
803	39,33	60,66	1 ,68
804	35,44	64,45	3 ,59

N. d'ord.	Timol %	Acido acetico %	Punto di congelamento
805	33,66	66,34	4°,91
806	29,57	70,43	6 ,03
807	26,48	73,52	7 ,19
808	22,65	77,35	8 ,53
809	18,34	81,65	9 ,47
810	14,31	85,69	10 ,57
811	10,86	89,14	11 ,56
812	7,63	92,37	12 ,46
813	4,65	95,34	13 ,26
814	2,57	97,43	13 ,86
815	0,60	99,40	14 ,26
816	0,0	100,0	15 ,05

26. *Acqua e fenol.*

Lo studio dei miscugli di acqua e fenol presentava per noi un interesse speciale trattandosi di sostanze poco solubili l' una nell'acqua. Partendo dall' acqua come solvente ed aggiungendo fenol abbiamo avuto un graduale abbassamento nel punto di congelamento sino ad un miscuglio contenente poco più del 9 % di fenol per 91 % di acqua, poscia la temperatura è andata nuovamente crescendo, e, salvo qualche piccola eccezione, si è fermata fra 1°,70-1°,80. Partendo viceversa dal fenol come solvente ed aggiungendo acqua si ha un graduale abbassamento nel punto di congelamento sino ad ottenere un miscuglio contenente poco più del 21 % di acqua per circa 79 di fenol. e poi la temperatura rimane quasi costante in limiti sopra indicati per aggiunta di nuova acqua. Onde si deduce per miscugli contenenti acqua dal 21 al 91 % e fenol dal 79 al 9 % si ha sempre a presso a poco lo stesso punto di congelamento: ciò è dovuto al limite di solubilità delle due sostanze. Le differenze però possono attribuirsi alla stessa causa accennata a proposito dei miscugli di bromotoluene ed acido acetico, di bromotoluene e timol.

N. d'ord.	Fenol %	Fenol %	Punto di congelamento
817	100,0	0,0	40°,37
818	99,45	0,55	38 ,26

N. d'ord.	Fenol %	Acqua %	Punto di congelamento	
819	99,16	0,84	37°,16	
820	98,89	1,11	36 ,18	
821	98,61	1,39	35 ,16	
822	98,35	1,65	34 ,16	
823	98,10	1,90	33 ,28	
824	97,67	2,33	32 ,26	
825	96,82	3,18	28 ,83	
826	96,55	3,45	28 ,15	
827	96,31	3,69	27 ,35	
828	96,05	3,95	26 ,65	
829	95,78	4,22	25 ,83	
830	95,52	4,48	25 ,07	
831	95,26	4,74	24 ,39	
832	94,78	5,22	22 ,77	
833	94,39	5,61	21 ,63	
834	93,74	6,26	20 ,33	
835	93,33	6,67	19 ,24	
836	92,26	7,74	17 ,50	
837	91,19	8,81	14 ,40	
838	91,08	8,92	13 ,63	
839	89,22	10,78	10 ,78	
840	87,61	12,39	8 ,70	
841	85,13	14,87	6 ,02	
842	81,29	18,71	3 ,77	
843	78,85	21,15	2 ,49	
844	76,75	23,25	1 ,82	
845	76,40	23,60	1 ,78	(—0,21)
846	75,77	24,23	1 ,77	(—0,18)
847	71,08	28,92	1 ,71	
848	68,97	31,03	1 ,72	(—0,66)
849	65,96	34,04	1 ,74	
850	61,40	38,60	1 ,74	
851	58,51	41,49	1 ,74	
852	56,57	43,43	1 ,74	
853	47,74	52,26	— 1 ,04	
854	43,51	56,49	1 ,71	
855	38,58	61,42	1 ,70	

N. d'ord.	Fenol %	Acqua %	Punto di congelamento	
856	34,21	65,79	1°,66	
857	28,18	71,82	— 1 ,03	
858	21,90	78,10	— 1 ,24	(—1,23)
859	21,25	78,75	+ 0 ,29	
860	13,93	86,07	— 1 ,71	
861	10,30	89,70	— 1 ,18	
862	9,06	90,42	— 1 ,24	
863	9,18	90,92	— 2 ,79	(—1,17)
864	7,11	92,89	— 2 ,87	(—1,19)
865	6,11	93,89	— 1 ,15	
866	5,26	94,74	— 0 ,95	
867	5,07	94,93	— 0 ,95	
868	4,21	95,79	— 0 ,81	
869	3,28	96,72	— 0 ,60	
870	2,31	97,68	— 0 ,49	
871	1,74	98,26	— 0 ,36	
872	1,35	98,65	— 0 ,28	
873	0,93	99,07	— 0 ,19	
874	0.44	99,56	— 0 ,09	
875	0,22	99,78	— 0 ,05	
876	0,0	100,0	0 ,0	

Conclusioni.

Prima di passare a discutere brevemente i risultati di queste esperienze e le varie questioni che si collegano al punto di congelamento dei miscugli, è necessario stabilire il valore dei nostri dati sperimentali. E non esitiamo a dichiarare che il nostro deve considerarsi come un lavoro preliminare. Ed invero noi abbiamo in tutte le nostre esperienze seguito il metodo di Beckmann, aggiungendo successivamente alla sostanza presa come solvente piccole porzioni deil'altra; ora è evidente che procedendo nelle esperienze vanno comulandosi tutti gli errori di cui ciascuna è suscettibile, e se si tratta di sostanze igroscopiche o altrimenti alterabili la lunga esposizione all'aria o le continue fusioni fanno accrescere le cause di errore; cosicchè i dati ottenuti per concentrazioni maggiori finiscono pe essere poco precisi ed hanno valore soltanto ap-

prossimativo. Oltre a ciò, come risulta dall'assieme del nostro lavoro, in molti casi si perviene al limite di saturazione, onde quello che noi abbiamo preso come punto di congelamento del miscuglio binario, non è già la temperatura di congelamento delle due sostanze primitive, ma è la media, variabile secondo la rapidità dell'agitazione ed il relativo peso specifico, di due miscugli delle due sostanze di composizione diversa e variabile. Onde la necessità per compiere un lavoro veramente scrupoloso di considerare queste esperienze soltanto come una prima guida per poi ripeterle con ogni cura e con più esatta conoscenza di quello che avviene caso per caso.

Chiarito questo punto cerchiamo purtuttavia di vedere quali conseguenze possono trarsi da questo nostro lavoro.

Fu creduto per molto tempo e da molti che la minima tempeturara di fusione di un miscuglio binario corrispondesse ad un miscuglio in proporzioni molecolari; ma le più recenti ricerche hanno condotto a rigettare come erronea tale ipotesi, ed il Roloff che è stato l'ultimo a trattare l' argomento così si esprime: *Tanto antico, quanto la scoperta che il miscuglio che ha il punto di fusione minimo è formàto da proporzioni nettamente determinate dei componenti, è però l'errore che queste proporzioni debbono essere molecolari* (¹). Ma dall'altro lato non si può negare che questo errore ha avuto un fondamento sperimentale. Ed invero per il miscuglio di nitrati sodico e potassico il minimo punto di fusione ha luogo per proporzioni molecolari (Schaffgotsch), lo stesso si avvera per il miscuglio di cloruri di potassio e di sodio, e per quello di cloruro ed joduro di potassio (Le Chatelier).

Per le sostanze organiche il miscuglio eutectico è formato in proporzioni molecolari: per la naftalina con spermacetica e con bromocanfora; per la difenilammina e nitronaftalica (Battelli); per i miscugli di α-naftilammina con p-toluidina e con difenilammina; per quelli di naftalina con α-naftilammina, p-toluidina e difenilammina (L. Vignon); lo stesso può dirsi con molta approssimazione per i miscugli di benzina con nitrobenzina (51,3-48,7), con bromuro di etilene (53,92-46,08) e con acido acetico (50,49-49,51); per quelli di nitrobenzina ed acido acetico (50,64-49,36) di bromuro di eti-

(¹) Loco citato, pag. 323.

lene ed acido acetico (49,29-50,71) studiati tutti da Dahms; ed anche approssimativamente fra i miscugli da noi studiati si ha il massimo abbassamento per miscugli in proporzione equimolecolare per i seguenti:

	Rapporto %	
	Trovato	Calcolato
Benzina e paraldeide	31,6-68,4	37,1-62,9
Bromotoluene e timol	35,5-64,5	30,5-69,5
Bromotoluene e bromuro d'etilene	57,8-42,2	52,5-47,5
Paraxilene e bromuro d'etilene	32,7-67,3	36,0-64,0
Paraxilene e veratrol	48,9-51,1	43,4-56,6
Bromuro d'etilene e paraldeide	56,8-43,2	58,7-41,3
Bromuro e fenol	78,5-21,5	69,1-30,9
Fenol e difenilmetane	39,2-60,8	35,8-64,2

E ciò non è tutto. In molti altri casi se non sussiste il rapporto equimolecolare, il miscuglio eutectico si ha per una proporzione dei due componenti molto vicina al rapporto di una molecola dell'uno per due dell'altro.

Ci basti citare il miscuglio di acqua e di acido acetico $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (Grimaux); quelli di naftalina e nitronaftalina, di naftalina e p-toluidina, di stearina e bromocanfora (Battelli); quelli di β-naftilammina e p-toluidina, di acido benzoico e β-naftilammina (Vignon); gli altri di bromuro di etilene ed acido acetico, di benzina e fenol, di bromuro di etilene e fenol, di benzina e mentol (Damhs). Fra i miscugli da noi studiati, si ha per il miscuglio eutectico il rapporto approssimativo per 2 mol. del primo e 1 del secondo nei seguenti:

	Trovato	Calcolato 2 : 1
Benzina e paraxilene	55,2-44,8	59,55-40,45
„ e fenol	59,1-40,9	62,4 -37,6
„ e bromotoluene	50,2-49,8	47,7 -52,3
Paraxilene e bromotoluene	60,7-39,3	55,3 -44,7
Bromotoluene e fenol	44,8-52,2	52,3 -47,7
„ ed etilsuccinimide	56,6-43,4	59,8 -40,2
Paraxilene e paraldeide	38,0-62,0	38,4 -61,6
„ e fenol	65,0-35,0	69,3 -30,7

	Trovato	Calcolato 2 : 1
Acido acetico e paraxilene	48,5-51,5	53,1 -46,9
Etilsuccinimide e paraxilene	63,7-36,3	70,6 -29,4
Bromuro di etilene e fenol	78,5-21,5	81,7 -18,3
Fenol e timol	49,7-50,3	55,6 -44,4

L' Ostwald ([1]) ha creduto di poter calcolare la minima temperatura di congelamento di un miscuglio binario, partendo dalla nota formola di van't Hoff $\Delta = \frac{1}{100} \frac{2T^2}{\lambda}$. Per vedere sino a qual punto il calcolo proposto dall' Ostwald corrispondesse ai risultati sperimentali sarebbe stata necessaria la conoscenza del calore latente di fusione delle varie sostanze da noi studiate; mancandoci questo dato il confronto si restringe ai miscugli p-xilene, con acido acetico e con benzina.

Ecco i dati comparativi:

	Massimo abbassamento		Composizione del miscuglio	
	trovato	calcolato	trovato	calcolato
Ac. acetico e paraxile	+ 0,17	—10,13	48,53—51,47	59,67—40,83
Bensol e paraxilene .	— 22,39	—14,22	55,22—44,78	70,03—29,97

Tenendo presente che le nostre esperienze sono state fatte con acido acetico fus. a 15°,05, paraxilene fus. 13°,35, e benzina fus. a 5°,53, mentre i calori latenti di fusione sono relativi

all' acido acetico fus.	16°,7
paraxilene	16°,0
benzina	5°,4

si potrebbe objettare che le differenze provengano dall' avere introdotti nel calcolo questi numeri; ma considerando che il calorico

([1]) Lehrbuch d, Alleg. Chem. I. 1026.

latente di fusione di benzina è stato trovato

29,089	per quella fus. a	1°,95
30,085	" "	5°,3
30,182	" "	5°,4
29,433	" "	5°,41

si può supporre che la differenza deve essere piccolissima e diremmo quasi trascurabile, onde non teniamo di asserire che il modo di calcolare di Ostwald non ha nessuna pratica applicazione. Questo calcolo che è conseguenza diretta delle attuali teorie sui punti di congelamento dei miscugli, sarebbe forse applicabile nel solo caso di liquidi *perfetti*, usando questa espressione per indicare dei liquidi ove non esistono complessi molecolari, e fra di loro miscibili in ogni proporzione, anche alla temperatura della formazione del miscuglio eutectico; ma molte cause tendono a disturbare questo andamento ideale del fenomeno, fra le quali a nostro avviso due meritano di attirare prima di tutto la nostra attenzione, la polemerizzazione molecolare cioè ed il limite di solubilità dei componenti il miscuglio. Sulla prima non abbiamo bisogno di insistere; sembra ormai fuori di ogni dubbio che i complessi molecolari abbiano una notevole influenza sull'abbassamento dei punti di congelamento ed essendo questi complessi nel loro numero variabilissimi con la diluizione e la temperatura ed anche con la natura dell'altra sostanza cui vengono mischiati ne nasce che nessuna regola può a priori stabilirsi intorno al rapporto nel quale debba formarsi il miscuglio eutectico.

In quanto all'influenza che possa avervi la solubilità relativa delle due sostanze è assai ovvio il convincersene.

Basta invero richiamare le esperienze di Duclaux [1] sui miscugli di acido acetico e benzina. Egli osservò che un miscuglio a volumi eguali di acido acetico e benzina che è perfettamente limpido alla temperatura ordinaria (15-20°) raffreddato a 11° s'intorbida e si divide in due strati; quello galleggiante del volume di cc. 9,9, per un miscuglio di 20 cc. contiene 33,3 % di acido acetico, e quello inferiore del volume di cc. 10,1 contiene invece 63,5 % di acido.

(1) Annales de Chimie et de Physique, 5ª ed., t. 7, pag. 264, 1876.

Per miscugli in proporzione diversa ha trovato, che nel caso in cui si mischiano 10 cc. di acido con 15 di benzina lo strato superiore occupa il volume di cc. 5, quello inferiore di 20. Finalmente che questi rapporti aumentano per l'aggiunta di una terza sostanza, nella quale uno di due corpi non è solubile; così basta una goccia di acqua per intorbidare il miscuglio di 10 cc. di benzina. Ora non ci è bisogno di altre parole o ragionamenti per convincersi della grande influenza che questo fenomeno, che deve ripetersi per molti altri miscugli di liquidi, possa avere sul massimo abbassamento nella temperatura di congelamento di un miscuglio, e come da esso il fenomeno generale possa venire notevolmente ed in vario senso disturbato.

Pfaundler richiamò pel primo (Roloff) l'attenzione sulla influenza della solubilità nella spiegazione dei crioidrati e delle leghe eutectiche, e Roloff ha recentemente insistito su questo punto.

In quanto ai crioidrati di Guthrie già Offer aveva provato (Roloff), ch'essi non erano che miscugli, e dopo il lavoro di Pansot a noi sembra che ogni polemica sull'argomento sia stata chiusa. Un caso di crioidrati (continuiamo per brevità ad usare la parola) degno di attenzione è quello dei miscugli di acqua e fenolo. Aggiungendo dell'acqua al fenol si ha abbassamento graduale nel punto di congelamento sino a che si sono aggiunte per 75,77 p. di fenol 24,23 di acqua, e che la temperatura di congelamento dà 40°,37 è discesa a 1°,74; ma a questo punto la nuova aggiunta di acqua non produce ulteriore abbassamento, e si forma una specie di crioidrato. Ora cosa indica questo estremo punto, se non che il limite di solubilità dell' acqua nel fenol alla temperatura di 1°,74 ?, il fenol con l'acqua è miscibile in tutte le proporzioni ad 80°, a temperature inferiori cessa la solubilità in ogni proporzione, e questa solubilità va mano mano decrescendo sino al limite sopra indicato per una temperatura poco discosta dallo 0°.

Se si parte dall'acqua come solvente si ha abbassamento di temperatura sino a —1,03 per un miscuglio contenente 71,82 di acqua e 28,18 di fenol; poi la temperatura s'innalza ma pervenuto a +1,74 per un miscuglio contenente 61,42 di acqua per 38,58 di fenol non muta più. Ed anche questo significa che l' acqua non scioglie più fenol a quella temperatura.

Premesso questo caso, possiamo esaminare il problema da un

punto più generale. Partiamo da un solvente qualunque e andiamo mano mano sciogliendovi un' altra sostanza, anch' essa fusibile, si avrà un abbassamento graduale nel punto di congelamento, il quale avrà tanto più presto un limite quanto meno è solubile la sostanza; citeremo come esempio il caso dell' acido salicilico nella benzina studiato da Paternò; se invece la sostanza è molto solubile questo punto di abbassamento procederà sino a che avviene l'invertimento, e potrà aversi un punto d'incontro assai netto dei due rami della curva. Se invece le due sostanze pure essendo molto solubili non lo sono in tutte le proporzioni, allora non si avrà l' invertimento netto, ma in prossimità di esso vi saranno delle concentrazioni diverse che avranno lo stesso punto di congelamento, o dei punti assai prossimi, e nella rappresentazione grafica del fenomeno, questo tratto di linea retta parallela alle ascicse sarà tanto più esteso quanto minore è la solubilità relativa delle due sostanze. Ma nel caso in cui l' incontro delle due linee è nettamente determinato, rappresenterà sempre il punto del massimo abbassamento, il limite di solubilità delle due sostanze a quella tempeturara ?

Rudberg, come è noto, osservò che le leghe hanno due punti di fusione. Si faccia raffreddare un miscuglio completamente fuso di stagno e piombo, allora la temperatura rimane un certo tempo stazionaria ad un punto dipendente dalla composizione, poi si abbassa lentamente a 187^0, e resta a questa temperatura di bel nuovo stazionaria. Si hanno così due punti dei quali il minore è sempre lo stesso per tutte le leghe di piombo e stagno.

Palazzo e Battelli, estesero queste ricerche ai miscugli di sostanze organiche, e osservarono che anche per questi vi hanno i due punti di fusione, dei quali uno costante.

Nelle ricerche da noi compite, come abbiamo avuto occasione di accennare, abbiamo pure spessissimo rinvenuto il doppio punto di congelamento, ed abbiamo ragione per credere che anche in altri casi lo avremmo rinvenuto se lo avessimo ricercato.

Praticamente ecco quello che abbiamo osservato. Quando si determinano i punti di congelamento, il liquido raffreddato ad un certo punto separa della sostanza cristallizzata, ed il termometro s'innalza e si ferma per un certo tempo alla temperatura che rappresenta appunto il punto di congelamento. Or quando si è pervenuto ad una notevole concentrazione abbiamo visto, che quando

il termometro per effetto della cristallizzazione s' innalza non si ferma che un istante al massimo, ma torna rapidamente a ridiscendere, fintantochè avviene una nuova separazione di sostanza solida, il termometro torna ad innalzarsi, assume un massimo e si ferma questa volta per un tempo indefinito. Variando la concentrazione si ha lo stesso fenomeno, però varia il primo punto di congelamento, mentre il secondo è sempre a presso a poco lo stesso. A maggior chiarezza daremo alcuni esempj numerici delle esperienze fatte.

Nella prima colonna è indicato il primo punto di congelamento, il secondo nella seconda; i numeri fra parentisi indicano la temperatura a cui avviene la separazione della sostanza solida, ed abbiamo creduto utile segnarli perchè è noto che nella determinazione dei punti di congelamento si hanno spesso dei risultati inesatti se vi è troppa surfusione.

Miscugli di fenol e $C_2H_4Br_2$ (p. 514).

N. 607	—1°,32	—0°,71	N. 611	—0°,24	—0°,77
	(—1 ,36)	(—1 ,33)		(—0 ,59)	(—1 ,11)
Diff.	0 ,04	0 ,62	Diff.	0 ,35	0 ,44
N. 608	—1 ,12	—0 ,71	N. 612	+0 ,26	—0 ,81
	(—1 ,25)	(—1 ,15)		(—0 ,33)	(—1 ,14)
Diff.	0 ,13	0 ,44	Diff.	0 ,07	0 ,33
N. 609	—0 ,96	—0 ,75			
	(—1 ,14)	(—1 ,33)			
Diff.	0 ,18	0 ,58			
N. 610	—0 ,63	—0 ,75			
	(- 0 ,91)	(—1 ,10)			
Diff.	0 ,32	0 ,35			

Fenol e benzina (p. 488).

N. 16	—2°,57	—4°,43	N. 20	—4°,74	—4 ,33
	(—3 ,41)	(—5 ,31)		(—5 ,53)	(—5 ,15)
Diff.	0 ,84	0 ,88	Diff.	0 ,79	0 ,82
N. 17	—2 ,44	—4 ,39	N. 21	—4 ,05	—4 ,33
	(—2 ,99)	(—5 ,24)		(—4 ,83)	(—5 ,07)
Diff.	0, 55	0 ,85	Diff.	0 ,78	0 ,74
N. 18	—3 ,88	—4 ,35	N. 22	—3 ,46	—4 ,33
	(—4 ,28)	(—5 ,13)		(—3 ,93)	—(4 ,87)
Diff.	0 ,40	0 ,78	Diff.	0 ,47	0 ,54
N. 19	—5 ,27	—4 ,33)			
	(—6 ,57)	(—5 ,41)			
Diff.	1 ,30	1 ,08			

Due osservazioni scaturiscono prima di ogni altro da questi numeri. La prima, che quasi sempre, è possibile pervenire ad una data concentrazione per la quale il primo punto di congelamento è inferiore al secondo punto costante; in altri termini il secondo punto costante (che indicherebbe il miscuglio eutectico di Guthrie) non rappresenta il massimo abbassamento del punto di congelamento del miscuglio, quantunque sia sempre ad esso molto prossimo.

Il massimo abbassamento (temperatura minima di congelamento) è pei miscugli di fenol e $C_2H_4Br_2$ a —1°,12, mentre il punto costante è a —0,75; per il miscuglio di fenol e benzina il massimo abbassamento è —5,29 ed il punto costante è —4,33; pel bromotoluene e paraxilene il massimo abbassamento è +2°,39 ed il punto costante è + 2,47 ecc. E si tenga presente che mentre il secondo punto può sempre dirsi precisamente determinato, lo stesso non può dirsi per il primo, per il quale è sempre lecito di ammettere che fra la concentrazione che ha fornito il massimo abbassamento e la successiva nella quale il fenomeno s'inverte è sempre possibile una concentrazione intermedia che dia un abbassamento, per quanto di poco, pur sempre maggiore.

Un' altra osservazione è questa, che cioè, sovente avviene che nella determinazione del primo punto la cristallizzazione avviene ad una temperatura inferiore al secondo, ma che purtuttavia, la

temperatura passa per questo secondo punto senza saltare per salire più in alto, poi ridiscendere e fermarsi al secondo.

Ora che cosa è questo secondo punto. Rudberg ha creduto che esso corrispondeva ad una lega in determinate proporzioni, *lega chimica*, come la chiamò (Ostwald). E. Wiedemann [1] ha dato un'altra spiegazione.

Palazzo e Battelli non si risolvono fra le due opinioni di Rudberg e Wiedemann ma ammettono sempre la formazione di una combinazione molecolare.

A noi sembra invece, in base a quanto abbiamo precedentemente esposto, che questo secondo punto non indichi altro che il limite di solubilità delle due sostanze. Come nei cosidetti crioidrati, la temperatura rimane costante, perchè essendo satura la soluzione salina e in condizioni da non poter rimanere soprasatura, cristallizzando dell'acqua deve contemporaneamente separarsi del sale, nello stesso rapporto in cui trovasi nella soluzione satura, e lasciando sempre una soluzione satura; come nel caso dell'acido salicilico nella benzina, e dell'acqua nel fenol, essendo giunti al punto di saturazione se pel raffreddamento cristallizza nuova benzina e nuovo fenel, debbono necessariamente trasportare acido salicilico o acqua, lasciando sempre la soluzione nelle proporzioni della saturazione, così avviene nel caso dei miscugli eutectici e la temperatura non deve teoricamente variare fino a che tutta la soluzione non è sodificata.

Questa spiegazione trova la sua conferma anche nei più piccoli particolari del fatto. Ed invero, per es. quando si ha la solidificazione nel caso del primo punto di congelamento è sempre una piccola porzione del solvente che si separa solido, mentre nel caso del secondo punto di congelamento ordinariamente si rapprende tutto il liquido in una massa, e l'agitatore non può più funzionare. A noi sembra che questa spiegazione del fenomeno sia chiarissima e conforme a tutte le più recenti esperienze, che escludono in modo assoluto la formazione di combinazioni molecolari nei fenomeni analoghi.

Ma come si spiega che è possibile ottenere dei miscugli con un punto di congelamento inferiore a quello del miscuglio eutectico?

(1) Wiedemann's Annalen, III, 137. 1878 (da me non letto) e ibid. 20, 228, 1888.

Seguendo l'ordine d'idee esposto varrebbe quanto affermare che nella soluzione satura delle due sostanze per avere un ulteriore abbassamento nel punto di congelamento si scioglie ancora una delle due, il che è assurdo. Il caso inverso non ha bisogno d'interpretazione dapoicchè il modo di sperimentare non permette, tranne casualmente, di colpire precisamente quel dato miscuglio che produce il massimo abbassamento nel senso rigoroso della parola. I casi più notevoli nei quali si ha avuto un abbassamento massimo inferiore a quella del miscuglio eutectico (miscuglio al limite di saturazione) sono nelle nostre esperienze i seguenti

	massimo abbassamento	miscuglio eutectico
Benzina e xilene	—22°,39	—21°,47
Benzina e fenol	— 5 ,27	— 4 ,33
Paraxilene e veratrol	— 4 ,00	— 3 ,63

in tutti gli altri o il punto eutectico è inferiore, o è così prossimo a quello del massimo abbassamento da non poterlo considerare come coincidente. Diremo francamente che di questo fatto che non è certo attribuibile ad errore di osservazione non sappiamo pel momento trovare una spiegazione ovvia, nè crediamo di dover rintracciarla con artifizi di ragionamento.

Cosicchè noi conchiudendo diremo che il massimo punto di abbassamento nel punto di congelamento di un miscuglio, è un fenomeno che è in stretta dipendenza dal peso molecolare delle sostanze assai più che dal punto di fusione dei due componenti; però l'esperienza ha provato che non è vero che questi miscugli eutectici corrispondono a rapporti molecolari, nè possono calcolarsi con la formola di Ostwald. A provare che il fenomeno è in dipendenza assai più del peso molecolare che del punto di fusione basti rammentare che i miscugli di bromotoluene con due sostanze che hanno punto di fusione assai vicino (p-xilene = 13°,35; bromuro di etilene = 10°,00) danno due miscugli fusibili a 2°,39 ed a —12,81 cioè con una differenza di 15°,20; e similmente i miscugli di paraxilene con bromuro di etilene (p. f. = 10°,00) ed acido acetico (p. f. 15°,05) danno miscugli fusibili a —18°,85 e + 0,17 con una differenza di 19°,02. Analogamente il bromotoluene col paraxilene che si fonde a 13°,35 dà un miscuglio fusibile a 2°,39, mentre col-

l'etilsuccinimide che fonde a temperatura più alta (26°,73) dà un miscuglio fusibile a più bassa temperatura cioè a + 0°,54. Ma è evidente che lo scopo del nostro lavoro ch'era quello di vedere se per mezzo dei punti di congelamento si potessero avere dei dati per dedurre la complessità molecolare dei liquidi o delle sostanze fuse non è stato raggiunto, per quanto sembri fuori di dubbio che sull'andamento della legge di Raoult la complessità molecolare abbia notevole influenza.

Un fatto importante le nostre esperienze mettono fuori di dubbio ed è che i cosidetti miscugli eutectici corrispondono al limite di solubilità delle due sostanze. E questo fatto non deve essere trascurato da coloro che hanno studiato e stanno studiando il punto di congelamento dei miscugli e nella simiglianza della costituzione chimica e nella separazione della sostanza disciolta insieme al solvente, hanno creduto di poter trovare delle spiegazioni e delle leggi fondate su fatti che certamente trovano più facile spiegazione nei fenomeni di solubilità. Nella insolubilità delle sostanze o nella loro piccolissima solubilità può forse trovarsi ancora la spiegazione di molti fatti osservati da Küster.

E qui ci fermiamo, perchè, come abbiamo detto in principio, la parte sperimentale non ci sembra tutt'ora a quel grado di maturità da permettere una più ampia discussione. E diremo solo che l'analogia nel comportamento fra i miscugli di trimetilcarbinol con fenol, e di anidride solforica con acqua, ci fa supporre che fra il fenol ed il trimetilcarbinol si formino dei veri composti. Certo il fatto merita un attento studio.

N. B. Questa memoria fu annunziata nel fascicolo di settembre 1894 della Gazzetta chimica. Ne abbiamo sospesa la pubblicazione nella speranza di compiere un lavoro migliore, specialmente dal punto di vista dello studio del limite di solubilità delle varie sostanze. Ma non ci è stato possibile attuare il nostro desiderio, e nel dubbio che il momento propizio per riprendere queste esperienze, possa ancora ritardare di molto, ci siamo decisi a pubblicare il lavoro senza introdurre alcuna modificazione, e come era stato redatto circa tre anni or sono.

Roma, maggio 1897.

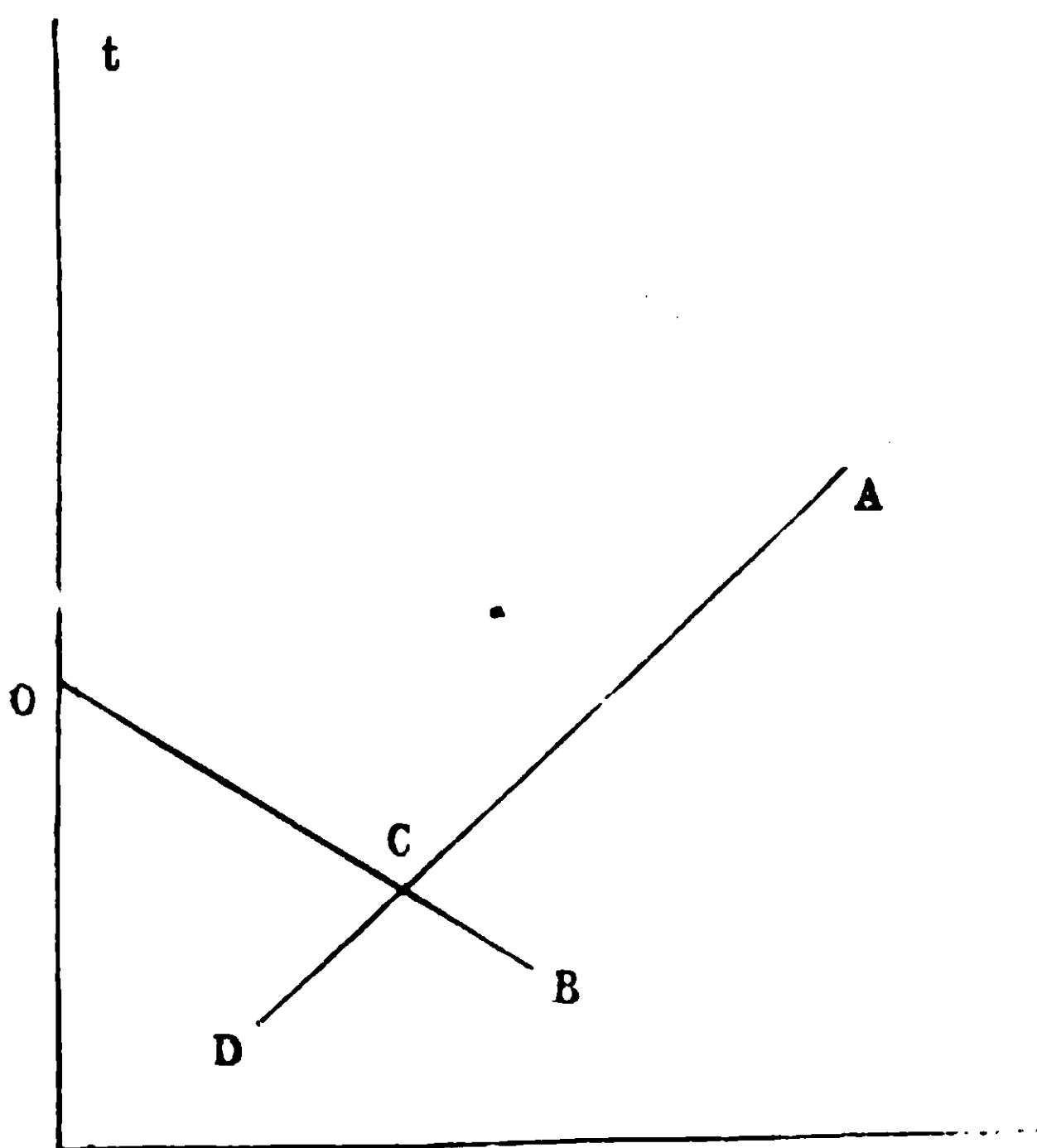
Sui crioidrati;

nota di GIUSEPPE BRUNI.

(Estratto dalla tesi di laurea)

(*Giunta il 6 agosto 1896*).

Il concetto di crioidrato venne per la prima volta introdotto nella scienza studiando le soluzioni acquose dei sali.

È noto che se noi rappresentiamo in un sistema di assi coordinati, (fig. 1) sulle ascisse le concentrazioni, e sulle ordinate le

temperature, i fenomeni di congelazione e di saturazione saranno rappresentati da due curve OB ed AD, (corrispondendo il punto O alla temperatura zero).

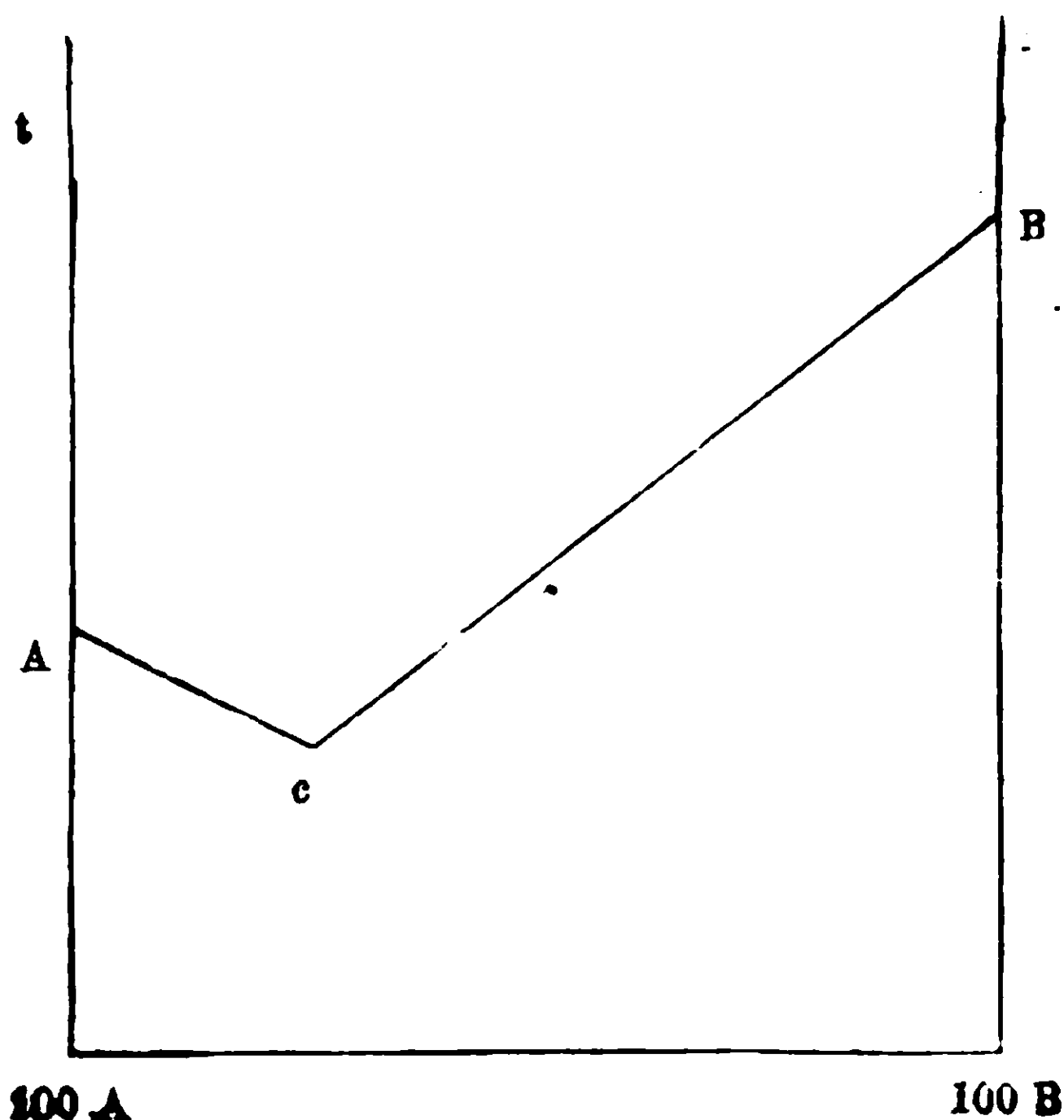
Il punto C d'incontro delle curve rappresenta una soluzione che vien detta *crioidrato*. Essa ha la proprietà che, raffreddandola si depongono da essa ghiaccio e sale insieme, e che durante questo fenomeno, e durante la fusione del miscuglio solido formatosi la temperatura resta costante.

Questi fenomenti vennero studiati per la prima volta da Guthrie (1) il quale credette i crioidrati composti chimici ben definiti.

L'erroneità di questo concetto fu subito dimostrata teoricamente da Pfanndler (2) e sperimentalmente da Offer (3) e da Ponsot (4).

Stante le difficoltà sperimentali che presenta lo studio delle soluzioni concentrate questi fenomeni non vennero molto studiati. Lavori in alcuni casi speciali vennero compiuti da Mazzotto, Schreinemakers e Meyerhoffer. Essi saranno più innanzi esaminati.

Questi fenomeni si verificano anche nelle miscele di sostanze completamente miscibili.

Rappresentando (fig. 2) sull' asse delle ascisse la composizione

della miscela su 100 parti di soluzione e sulle ordinate le temperature, possiamo descrivere le due curve di congelazione che si incontrano nel punto C che corrisponde ad una temperatura più

(1) Phil Mag. (4) XLIX, pag. 1, 206, 266 (1875). (5) I, pag. 49, 351, 466. II, pag. 211, anno (1876).

(2) Berichte X , pag. 2228 (1877).

(3) Berichte XIII, pag. 2076, (1880).

(4) Bulletin Soc. Chim. XIII, pag. 812, (1895).

bassa di quelle di solidificazione di ciascuno dei due componenti.

La miscela rappresentata dal punto C possiede le stesse proprietà più sopra descritte pel crioidrato.

Lavori su questo argomento vennero eseguiti da Rudberg (1), A. ed L. Stanberg (2), Person (3), E. Wiedemann (4) che sperimentarono su leghe metalliche; da Schaffgotsch (5) che studiò le miscele di sali minerali; da Heintz (6), Palazzo e Battelli (7), Vignon (8), Miolati (9), Pawlewski (10), Paternò e Montemartini (11), Dahms (12) e Roloff (13), che operararono su miscele di sostanze organiche.

Anche per questa categoria di miscele i primi sperimentatori attribuirono i fenomeni crioidrati alla presenza di composti chimici ben definiti. Qui però fu Guthrie (14) che abbandonando le sue primitive idee, diede pel primo la spiegazione esatta del fenomeno, facendo rilevare la perfetta identità delle miscele *eutectiche* (come egli chiamò quelle che fondono a temperatura minima) coi crioidrati delle soluzioni saline.

La identità di queste due serie di fenomeni si rileva anche meglio dalla moderna teoria delle soluzioni.

Da questa infatti si deduce che la differenza fra solvente e sostanza disciolta, e fra le curve di saturazione e di congelazione è affatto artificiosa; poichè queste due curve esprimono un solo ed identico concetto: quello di una soluzione in equilibrio con uno dei suoi componenti allo stato solido.

Due soluzioni rappresentate da 2 punti posti rispettivamente sull'una e sull'altra di queste curve vanno soggette a processi af-

(1) Pogg. Annalen, 18, pag. 240, (1830).
(2) „ „ 26, pag. 280, (1832).
(3) Comptes Rendus, 25, pag. 444, (1847).
(4) Wiedemann's Annalen, 3, pag. 327, (1878).
„ „ 20, pag. 228, (1888).
(5) Poggendorff's Annalen, 102. pag. 298, (1857).
(6) „ „ 92, pag. 558, (1854).
(7) Atti della R. Accademia di Torino, vol. XIX, pag. 674, (1884).
(8) Bull. Soc. Chim. VII, pag. 387, 656, (1892).
(9) Zeitschrift f. phys. Chem. IX, pag. 649, (1892).
(10) Ans. d. Ak. Krakau, mai 1893.
(11) Gazz chim. ital., t. XXIV, p. II, 208, (1894).
(12) Wied. Ann. 54, pag. 486, (1895).
(13) Zeitschrift für phys. Chemie, XVII, pag. 325, (1895).
(14) Phil. Mag. (5) XVII, pag. 462, (1884).

fatto identici come venne posto in rilievo da Meyerhoffer [1]. Da ciò si dovrebbe dedurre che anche la curva di solubilità sia retta dalla legge di Raoult e dalla formola di van t'Hoff.

Il verificare ciò sulla base dei dati già conosciuti è estremamente difficile, poichè tutte le ricerche fatte fino ad ora sulle solubilità vennero eseguite con indirizzo completamente diverso; inoltre esse sono numerose solo per le soluzioni saline in acqua che presentano le maggiori anomalie rispetto alle leggi delle soluzioni.

Anche la differenza derivante dalla non completa miscibilità dei sali coll'acqua vien fatta sparire dai lavori di Tilden e Sheustone [2], e di Etard [3] i quali sperimentando in tubi chiusi e ad alte pressioni dimostrarono che la curva di solubilità tende al punto di fusione del sale. Del resto anche van der Waals dedusse dalle sue speculazioni teoretiche il concetto della reciproca completa miscibilità delle sostanze.

Confrontiamo ora i sistemi di curve di equilibri presentati dalle diverse categorie di miscele, e vediamo quali proprietà posseggono ed a quali tipi si possono ridurre.

Queste curve sono rappresentate nelle figure (n. 3 e 4) dove sulle ascisse sono rappresentate le concentrazioni in grammi per cento di soluzione, sulle ordinate le temperature.

Un primo gruppo è rappresentato dalle curve I-III. Esse rappresentano i fenomeni di equilibrio rispettivamente, per le miscele di naftalina e difenilammina (Roloff); di H_2O e NaCl; di H_2O ed $AgNO_3$ (Etard). Presentano tutte un punto di minima, e sono formate di due rami che vanno da questo punto a quelli di fusione dei due componenti. Anche nella curva II (H_2O ed NaCl) in cui la curva di solubilità non fu sperimentalmente studiata oltre il suo incontro con quella di ebullizione alla pressione ordinaria, essa — come si prova con calcoli di extrapolazione — tende approssimativamente alla temperatura di fusione di NaCl.

Un secondo tipo ci è dato dalle curve IV e V. esse rappresentano i fenomeni per le miscele di H_2O e $ZnSO_4$; H_2O ed $FeSO_4$ (Etard).

(1) Mon. f. chem. XIV, 173, (1893.
(2) Phil. Trans. 1884 I, 23.
(3) Comptes Rendus CXV, 950, (1892).
Ann. Ch. ph. II, 503, III, 275, (1894)

Questo fenomeno della solubilità crescente fino ad una certa temperatura e poi decrescente è presentato specialmente dai sali formati fra acidi e basi bivalenti (solfati, seleniati, e cromati, dei metalli alcalino-terrosi).

Per queste miscele Etard dimostrò che operando alle alte temrerature (in vasi chiusi) si arriva all'insolubilità completa.

Un terzo tipo ci è dato dalle curve VI, VII, VIII. Esse rappresentano rispettivamente, l' andamento dei fenomeni nelle miscele di acqua ed anilina (Alexejew); acqua ed etere etilico; trimetilcarbinol, e fenol (Paternò e M ntemartini). Esse presentano due punti di minimo, e quindi due crioidrati, ed un punto di massimo.

La curva consta quindi di quattro rami lungo i quali si depositano alternativamente i due componenti. Specialmente interessante è il terzo caso. Quantunque disgraziatamente diverse cause abbiamo impedito agli autori di seguire tutta la curva si vede chiaramente come l'andamento generale sia in fatto simile a quello dei 2 casi precedenti.

Esso è l'unico caso di miscele di questo genere in cui il punto di massimo resti al disotto della congiungente i punti di fusione dei due componenti. Le ipotesi formulate dagli autori per spiegare questi feuomeni, non stanno in contraddizione col concetto che essi rientrino nell'ordine di fatti suaccennato.

Vi è infine un altro tipo di curve ed è quello presentato dalle soluzioni i cui componenti si depositano insieme formando soluzioni solide. Quanto maggiore è fra i due componenti l' identità delle forme cristalline e la analogia della costituzione chimica, vale a dire quanto maggiore è la reciproca solubilità allo stato solido, tanto più la curva tende alla retta congiungente i due punti di solidificazione dei componenti.

Il caso-limite è rappresentato dalla curva IX determinata da Küster per le miscele di C_5Cl_6O e C_5Cl_5BrO.

In essa non si osserva quindi nessun punto di minimo nè di massimo.

Quando però l' analogia di forma cristallina e di costituzione chimica e quindi la solubilità allo stato solido non è cosi completa come nelle sostanze suaccennate si può anche verificare un punto di minimo.

Riassumendo possiamo distinguere i seguenti tipi di miscele a seconda dei loro sistemi di curve.

I.

Soluzioni che non depongono soluzioni solide.

1° La curva presenta un solo punto di minimo e nessun punto di massimo (curve I-V).

2° La curva presenta due punti di minimo ed un punto di massimo (curve VI-VIII).

II.

Sotuzioni che depongono soluzioni solide.

3° La solubilità allo stato solido è limitata. La curva presenta un punto di minimo.

4° La solubilità allo stato solido è grande. La curva non presenta nessun punto di minimo nè di massimo (curva IX).

In base alle considerazioni già svolte possiamo ora dare una definizione generale e rigorosa delle miscele crioidratiche. Possiamo utilizzare anche la determinazione di miscele eutectiche introdotta da Guthrie, distinguendo i 2 concetti e ponendo le seguenti definizioni.

Miscela eutectica. — È la miscela rappresentata da un punto di minimo della curva dei punti di congelazione.

Miscele crioidratica. — È quella miscela che può esistere in equilibri con entrambi i suoi componenti come fasi solide : durante la sua fusione e solidificazione la temperatura resta costante : il residuo solido ha la identica composizione dell'acqua madre.

Nel gruppo (I) i due concetti di miscela eutectica e miscela crioidratica coincidono.

Nel 1° abbiamo una sola di tali miscele;

Nel tipo 2° ne abbiamo due;

Nel gruppo (II) i due concetti restano distinti;

Nel tipo (III) si forma una miscela eutectica, e nessuna miscela crioidratica;

Nel tipo (IV) non si ha nessuna miscela eutectica; nel caso limite compreso in questo gruppo, in cui la curva coincida colla retta congiungente i 2 punti di fusione, tutte le miscele sono miscele crioidratiche.

Su questo argomento, che rientra in quello delle miscele di più di due componenti, all'infuori del campo delle soluzioni saline, ben poche ricerche furono fatte.

Non si potrebbero a questo proposito citare che alcune esperienze di vari autori su leghe eutectiche metalliche ternarie e quaternarie, ed alcune ricerche di Max Roloff sull'influenza di sostanze estranee sui fenomeni crioidrati delle miscele binarie.

Si riassumeranno qui brevemente i pochi lavori che furono eseguiti intorno ai crioidrati delle miscele saline.

Le ricerche di Guthrie essendo ispirate da concetti erronei, e condotte quindi con metodi sperimentali non rigorosi, portarono a risultati incerti, e non accettabili.

D. Mazzotto (1) studiò le miscele binarie possibili coi nove sali seguenti: cloruri nitrati, e solfati, di sodio, di potassio, e di ammonio. Per le miscele di sali a joni uguali egli giunse a risultati (come si vedrà innanzi) in perfetto accordo colla teoria.

Quanto alle miscele di sali a joni tutti diversi, si può osservare a priori che non si tratta più in esse di miscele binarie; ma che si entra in sistemi di un numero maggiore di componenti. E pel modo in cui le esperienze sono condotte non si può essere certi che le soluzioni studiate, siano sature rispetto a tutti questi componenti. Le conclusioni che l'autore trae in proposito non possono quindi accettarsi senza riserve.

Ad F. A. H. Schreinemakers (2) si deve la teoria generale di tali fenomeni.

Egli distingue tre casi secondo che i due sali formino o no doppio sale, e secondo che tale doppio sale possa o no restare inalterato in soluzione alla temperatura crioidratica.

Egli, basandosi su considerazioni teoretiche tratte dalla termodinamica, deduce per ognuno di questi casi l'andamento dei fenomeni formulando le regole seguenti, le quali vengono confermate mediante alcune esempi sperimentali.

Regola I. — La temperatura crioidratica di una soluzione in equi-

(1) Rendiconti dell'Ist. Lombardo XXIII, 545, 633, (1890).

(2) Zeitschrift f. Phys. Chemie, 78 (1893).

librio con due sali che non formino doppio sale è più bassa della temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio con uno di questi sali.

La stessa regola era stata prima dedotta sperimentalmente da Mazzotto nel lavoro succitato.

Regola II. — La temperatura criodratica di una soluzione in equilibrio con un doppio sale ed uno dei suoi componenti è più bassa che la temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio con questo componente.

Regola III. — La temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio con un doppio sale e quello dei suoi componenti che non si separa, è più bassa che la temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio col sale doppio ed il componente che si separa.

Regola IV. — La temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio con un doppio sale e con uno dei suoi componenti, è più bassa della temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio col doppio sale puro.

Meyerhoffer [1] basandosi sulle stesse teorie, considera un caso speciale di due sali che formano sale doppio.

Ricerche sperimentali.

Nello studio dei crioidrati si debbono distinguere due problemi: la determinazione della temperatura, e quella della concentrazione croidratica.

Per la determinazione della temperatura crioidratica si avrebbero due metodi: quello di osservare la temperatura di congelazione col metodo di Raoult e Beckmann, oppure quello di osservare la temperatura di fusione del crioidrato solido.

Il primo metodo — causa le proporzioni veramente enormi che assumono i fenomeni di soprasaturazione e soprafusione — presenta praticamente in questo caso inconvenienti gravissimi, e può condurre a risultati affatto erronei. Adottai quindi il metodo della fusione, già usato da Mazzotto con buoni risultati.

In una provetta piccola introducevo pochi ccm. (3 o 4) di solu-

(1) Mon. f. Ch. XIV, 177, (1983).

zione, quanto bastava perchè il termometro in esso introdotto avesse tutto il bulbo coperto. Introducevo questa provetta in una vaschetta nella quale si trovava una miscela frigorifera di temperatura 8 o 10 gradi inferiore a quella crioidratica supposta, e lasciava congelare completamente. Allora toglievo la provetta dalla miscela frigorifera e (dopo averla bene asciugata) per mezzo di un tappo di gomma forato la assicuravo entro una provetta assai più larga, ed a pareti assai spesse che serviva da mantello d'aria. Osservavo poi l'andamento del termometro notando le temperature di minuto in minuto.

Generalmente si otteneva un punto di arresto assai netto la cui durata era di molti minuti entro pochi centesimi di grado; talvolta questa durata oltrepassò un'ora. Continuavo l' osservazione finchè il risalire del termometro non si faceva più rapido.

Per fornire un' esatta idea dei risultati che si ottenevano, riproduco nella fig. 5 alcuni di tali risultati. Le ascisse rappresentano i tempi in minuti, e le ordinate le temperature.

In parecchi casi mi si presentò questo fenomeno. Il termometro risaliva rapidamente sopra al punto di fusione oltrepassandolo di parecchi decimi di grado (talvolta di un grado intero) e discendendo quindi pure rapidamento al punto di fusione.

Ciò però non disturbava affatto l'osservazione della temperatura crioidratica. Fra le ipotesi che si possono fare per spiegare questo fatto, appare la più fondata la seguente :

Che si tratti di fenomeno d' irradiamento, cioè che per la trasparenza al calore del crioidrato solido la temperatura esterna agisca sul bulbo prima che incominci la fusione del crioidrato stesso. Quando la fusione interviene il termometro ridiscende alla temperatura crioidratica.

Questo fenomeno avviene sempre per le soluzioni di certi sali; per es. per quelle di nitrato potassico e di ossalato ammonico, o di acido ossalico.

Per alcune soluzioni, come quelle di solfato magnesiaco, talvolta si presenta e talvolta no. Se ne può vedere l'andamento nella fig. 6 per le soluzioni di KNO_3 e $KNO_3 + K_2SO_4$.

Esso si verifica per certe soluzioni anche prendendo molte precauzioni per impedirlo, e cioè (oltre all'uso della provetta mantello d'aria) curando che nell'ambiente ove si opera non si trovi alcuna

sorgente di calore, ed anche quando la temperatura dell'ambiente sia poco superiore a zero e quella di fusione del crioidrato poco inferiore.

Per le mie esperienze usai 2 termometri di Baudin graduati rispettivamente da 0° a —10° e da —10° a —20°, e divisi in cinquantesimi di grado.

Nel corso delle esperienze ne verificai ripetutamente, a brevi intervalli di tempo lo zero, immergendo nella neve o nel ghiaccio pesto, prima il solo bulbo, indi tutta la colonna.

Da tali molteplici verifiche ottenni sempre sensibilmente i seguenti valori:

Termometro n. 13256:

Immerso col solo bulbo	+ 0°,02
„ con tutta la colonna	— 0°,01
Differenza	+ 0°,03

Termometro n. 13257:

Immerso col solo bulbo	+ 0°,04
„ coll'intera colonna	+ 0°,01
Differenza	+ 0°,03

Come verifica ulteriore, sperimentai anche facendo congelare alcuni centimetri di acqua ed osservando il punto di fusione del ghiaccio, collo stesso metodo descritto disopra usato pei crioidrati. Ottenni anche qui da parecchie determinazioni valori identici a quelli dati di sopra. Ciò mi servì anche come prova della esattezza del metodo da me usato.

Quanto alla differenza dovuta alla influenza della temperatura ambiente sulla colonna sporgente non trovai differenza sensibile per le diverse temperature a cui si volsero generalmente le mie osservazioni (fra 10 e 15 centigradi).

Ogni determinazione fu ripetuta almeno due volte. Quando i valori da me trovati erano in disaccordo con quelli dati da altri autori, ripetevo l'osservazione un numero maggiore di volte e controllavo il risultato osservando le minime temperature cui si giungeva col criogeno del sale o della miscela.

Trovai sempre tutte le determinazioni eseguite osservando le temperature di fusione concordanti entro uno o due centesimi di grado. Anche le esperienze eseguite col metodo criogenico diedero sempre risultati concordanti in un modo più che soddisfacente eon quelli ottenuti coll' altro metodo; sempre di qualche centesimo o al massimo di un decimo di grado superiore a quelli. Non credo però di potere assumere i valori avuti con una precisione superiore al decimo ed in qualche caso al ventesimo di grado.

I sali impiegati furono forniti dalla casa E. Merck di Darmstadt purissimi per analisi.

Le soluzioni, sia di un solo sale, sia di parecchi, venivano preparate introducendo di ogni sale una quantità più che sufficiente a formare il crioidrato coll'acqua impiegata.

Per la determinazione delle concentrazioni crioidratiche usai il metodo indicato da Mazzotto; cioè partivo da una soluzione di concentrazione leggermente superiore a quella presunta pel crioidrato; raffreddavo lentamente agitando e quando ero giunto alla temperatura crioidratica prima determinata, introducevo un cristallino di ghiaccio ed uno di sale; lasciavo cominciare la cristallizzazione e quindi aspiravo con una pipetta, nel tubo di aspirazione della quale era posto un poco di cotone per uon lasciare passare le particelle cristallizzate. Sul liquido così ottenuto veniva rinnovata l' operazione in modo da essere certi che esso aveva la precisa composizione crioidratica. Indi esso veniva analizzato.

I metodi ed i dati analitici sono indicati caso per caso. Le concentrazioni sono sempre espresse in grammi di sale anidro per 100 grammi di acqua.

I.

Miscele di due sali che formino un doppio sale solubile senza decomposizione.

Questo problema fu già studiato da Schreinemakers che diede le leggi che lo regolano. Esse vennero già esposte. Queste regole non vennero finora verificate che nel caso delle miscele di $CuSO_4$ ed $(NH_4)_2SO_4$ che formano il sale doppio $CuSO_4(NH_4)_2SO_4+6H_2O$ studiato da Schreinemakers, ed in quello delle miscele di NH_4Cl e

$CuCl_2$ che formano il sale doppio $CuCl_2 . 2NH_4Cl + 2H_2O$ studiato da Meyerhoffer.

Stimai quindi utile confermare le regole date con un nuovo esempio. Scelsi le miscele di $ZnSO_4$ e K_2SO_4 che formano il doppio sale : $ZnSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$.

Preparai questo doppio sale sciogliendo quantità equimolecolari dei due sali e lasciando cristallizzare.

Pei due sali semplici e pel sale doppio ottenni i risultati qui confrontati con quelli degli autori precedenti :

N.	Sale	Temperatura crioidratica		Concentrazione crioidratica	
		trovato	data da altri autori	trovato	data da altri autori
1	$ZnSO_4$	—6°,4	—7° (Guthier)	43,5	44,7
2	K_2SO_4	—1°,55	—1°,2 („) —1°,5 (Mazzotto)	7,4	6,5
3	$ZnSO_4K_2SO_4$	—1°,0		9,8	

Verificai la temperatura crioidratica del $ZnSO_4$ col criogeno e da ripetute esperienze ebbi il valore : —6°,3. Guthrie aveva ottenuto : —5°.

Le concentrazioni crioidratiche risultano dalle seguenti analisi :

I. Gr. 5,0587 di soluzione di $ZnSO_4$ diedero gr. 2,3021 di $BaSO_4$ corrispondenti a gr. 1,5907 di $ZnSO_4$.

II. Gr. 3,2576 di soluzione di K_2SO_4 portati a secco diedero gr. 0,2248 di K_2SO_4.

III. *a*. Gr. 2,3304 di soluzione di $K_2SO_4ZnSO_4$ diedero gr. 0,2895 di $BaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,2080 di $K_2SO_4.ZnSO_4$.

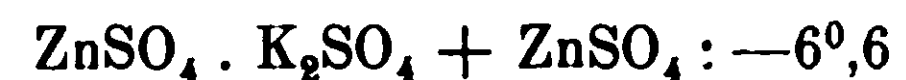
III. *b*. Gr. 4,0004 di soluzione di K_2SO_4, $ZnSO_4$ diedero gr. 0,4909 di $BaSO_4$ corrispondenti a gr. 0.3529 di K_2SO_4, $ZnSO_4$.

Il fatto che il crioidrato del sale doppio solidifica a temperatura superiore a quello di entrambi i componenti, ciò che non avviene negli altri due casi prima conosciuti, prova assai bene che questo sale doppio esiste alla temperatura crioidratica non decomposto.

Le due soluzioni delle miscele di sale doppio con uno dei com–

ponenti, furono preparate sciogliendo di ciascuno di essi esattamente la quantità necessaria a formare da solo il crioidrato coli' acqua impiegata.

Si ebbero i seguenti risultati :

$$ZnSO_4 . K_2SO_4 + ZnSO_4 : -6^0,6$$
$$ZnSO_4 . K_2SO_4 + K_2SO_4 : -1^0,7.$$

Riassumendo vediamo che le soluzioni crioidratiche delle miscele del sale doppio con uno dei suoi componenti hanno punti di congelazione più bassi di quelli del sale doppio, e di quello dei due componenti che si trova in eccesso.

Restano così pienamente confermate le regole II e IV di Schreinemakers.

II.

Miscelr di due sali isomorfi.

Questo problema non venne ancora studiato.

I sali isomorfi posseggono la proprietà di cristallizzare assieme dalle loro soluzioni miste in cristalli misti che sono l'esempio più caratteristico delle soluzioni solide. La composizione di questi cristalli dipende dalla composizione della soluzione.

Si possono distinguere due casi :

1° l' identità delle forme cristalline è completa; le particelle cristalline possono mescolarsi in tutte le proporzioni. È il caso della solubilità completa allo stato solido. Esempio : $MgSO_4 + 7H_2O$ e $ZnSO_4 + 7H_2O$;

2° per alcune piccole differenze di angoli nelle forme cristalline non si possono formare cristalli misti in tutte le proporzioni, ma solo in proporzioni limitate.

È il caso della solubilità reciproca limitata allo stato solido. Esempio : $MgSO_4 + 7H_2O$ e $FeSO_4 + 7H_2O$, i quali possono formare cristalli che contengono non più di 54,0 % e non meno di 81,2 % di $MgSO_4$.

Esaminiamo per ora solo il primo caso. Tutte le soluzioni sono ad una data temperatura in equilibrio con entrambi i componenti.

Adottiamo la rappresentazione grafica (fig. 7) già usata da Schreinemakers, assumendo in un sistema di due assi coordinati sull'asse delle X e Y rispettivamente le quantita dei due sali che indicheremo con A e con B che si trovano in una certa quantità di soluzione, e confrontiamo questo caso con quello delle miscele di due sali che non formano sale doppio e non isomorfi.

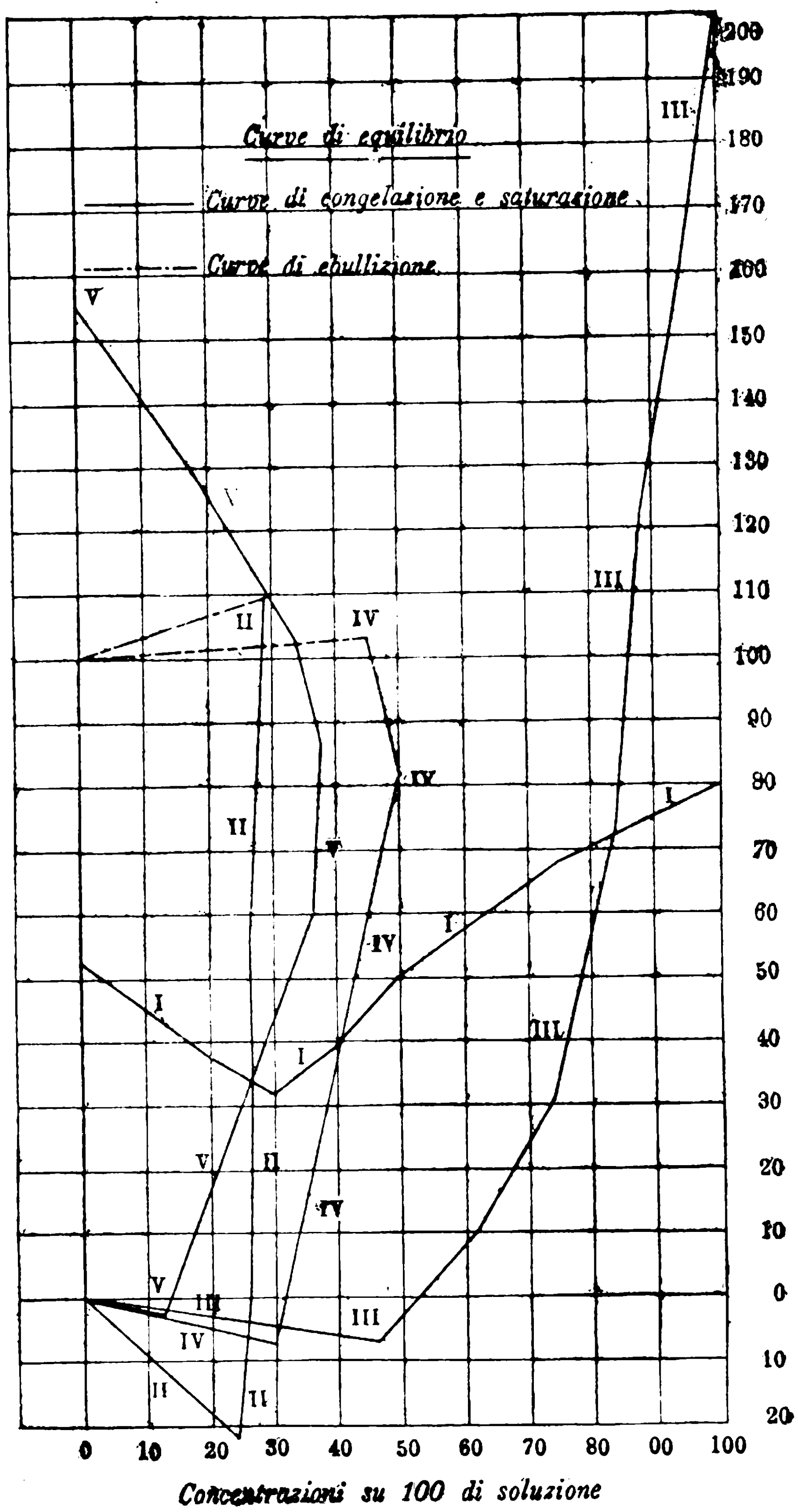
In quest'ultimo caso (fig. 3) abbiamo: i punti *a* e *b* rappresentanti rispettivamente le soluzioni crioidratiche dei due sali singoli; il punto C rappresentante la soluzione crioidratica della miscela. Quest' ultimo punto è riunito ai 2 primi dalle *curve crioidratiche* *ac* e *bc* rappresentanti le soluzioni sature di uno solo dei due sali, dalle quali questo si separa cristallizzato accanto al ghiaccio. Inoltre la curva *cd* rappresenta le soluzioni sature di entrambi i sali.

Nel caso dei sali isomorfi, siccome non si può preparare una soluzione unica satura dei due sali, scompare la curva *cd* che rappresenta la solubilità delle miscele dei due sali; siccome poi da nessuna soluzione può cristallizzare un solo sale, scompaiono le due curve crioidratiche *ac* e *bc* e scompare quindi anche il punto triplo C. Avremo in questo caso una sola curva *ab* lungo la quale si separeranno allo stato solido ghiaccio ed i due sali. Questa curva crioidratica differisce però dalle curve crioidratiche della fig. 7, perchè i punti di essa, rappresentando tutti soluzioni in equilibrio con entrambi i componenti, sono tutti veri punti crioidratici propriamente detti che debbono quindi avere temperature di congelazione e di fusione costanti.

Portando su di un terzo asse OZ le temperature si dà origine a due superficie: *Oab* che rappresenta la soluzione da cui si separa ghiaccio e la *xayb* limitata dalla curva *ab*, e dalle curve di solubilità dei due sali singoli che nella figura nel piano sono proiettate in *ax* e *by*.

In questa superficie si depositano entrambi i sali; essa è quindi la superficie di solubilità.

Sulla forma della curva *ab* possiamo dire questo che, siccome la composizione dei cristalli che si depositano varia in modo continuo colla composizione della soluzione, essa non può presentare alcun punto di minimo e di massimo. Quindi le temperature crioidratiche delle soluzioni di due sali isomorfi debbono variare fra le temperature crioidratiche dei due componenti presi come valori-limiti.

Curve di equilibrio
Curve di congelazione e saturazione
Curve di ebullizione
I
II
III
IV
V
0
10
20
30
40
50
60
70
80
00
100
Concentrazioni su 100 di soluzione

Come esempio sperimentale scelsi le miscele di $ZnSO_4$ e $MgSO_4$.
Dalla tabella che segue risultano i valori trovati. Per la soluzione crioidratica di $MgSO_4$ trovai la concentrazione 25,9, data dalla analisi seguente:

Gr. 3,0375 di soluzione, portati a secco fornirono gr. 0,6249 di $MgSO_4$.

Il valore 25,9 è quasi identico a quello che può prevedersi dalla curva di solubilità del sale, dalla quale risulta invece impossibile quello 28,0 dato da Guthrie.

	Composizione della soluzione in 100 di miscela salina		Temperatura crioidratica
	di $MgSO_4$	di $ZnSO_4$	
I.	100,0	0,0	—5°,2
II.	69,5	30,5	—5 ,5
III.	58,8	41,2	—5 ,5
IV.	37,5	62,5	—6 ,0
V.	19,6	80,4	—6 ,2
VI.	0,0	100,0	—6 ,4

Non stimai necessario analizzare i crioidrati di queste soluzioni, poichè, siccome i cristalli misti che si separano dalle soluzioni hanno composizione dipendente da quella delle soluzioni stesse; in queste, alla temperatura crioidratica, i due componenti si troveranno fra di loro esattamente o quasi nello stesso rapporto che alla temperatura ordinaria.

Ciò per una verifica generale dell'andamento del fenomeni suaccennati è più che sufficiente.

Devesi quindi alla regola prima di Schreinemakers, fare una eccezione pel caso in cui i due sali siano isomorfi.

Per questi si può porre la regola seguente:

" *Le temperature crioidratiche delle soluzioni in equilibrio con due sali perfettamente isomorfi variano in modo continuo fra le temperature crioidratiche delle soluzioni dei singoli sali prese come valori limiti* ".

III.

Miscele di tre sali non isomorfi che non formano doppi sali.

Anche questo problema non venne precedentemente studiato.

Dalla teoria però si può prevedere quale sarà l'andamento dei fenomeni in questo caso.

Ricorriamo anche qui ad una rappresentazione grafica (fig. 8): Assumiamo un sistema di tre assi coordinati, e portiamo sugli assi delle X, delle Y e delle Z rispettivamente i numeri delle molecole di ognuno dei tre sali sciolti in 100 molecole di acqua. In ognuno dei tre piani XOY, XOZ, YOZ avremo il sistema di punti e curve crioidratiche e di solubilità già descritto da Schreinemakers per due sali che non formino doppio sale.

Richiamo brevemente quali punti e curve avremo e quali fasi intervengano in essi.

Indico con A, B, C i tre sali, con G il ghiaccio e con S la soluzione.

Sull'asse	OX il punto crioidratico	*a*	colle fasi	A+G+S
	OY „ „	*b*	„ „	B+G+S
	OZ „ „	*c*	„ „	C+G+S
Sul piano XOY	la curva crioidratica	*ab*	„ „	A+G+S
	„ „	*bd*	„ „	B+G+S
	„ di solubilità	*dd'*	„ „	A+B+S
	il punto crioidratico	*d*	„ „	A+B+G+S
Sul piano XOZ	la curva crioidratica	*ae*	„ „	A+G+S
	„ „	*ce*	„ „	C+G+S
	„ di solubilità	*ce'*	„ „	A+C+S
	il punto crioidratico	*e*	„ „	A+C+G+S
Sul piano YOZ	la curva crioidratica	*e*	„ „	A+C+G+S
	„ „	*cf*	„ „	C+G+S
	„ di solubilità	*ff'*	„ „	B+C+S
	il punto crioidratico	*f*	„ „	B+C+G+S

Tutte queste curve e tutti questi punti di equilibrio si riferiscono a sistemi di tre componenti (acqua e due sali).

170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Curve di equilibrio
VI
VI
VI
VI
VII
VI
VII
VIII
VIII
VIII
VIII
VII
VI
Concentrazioni su 100 di soluzione

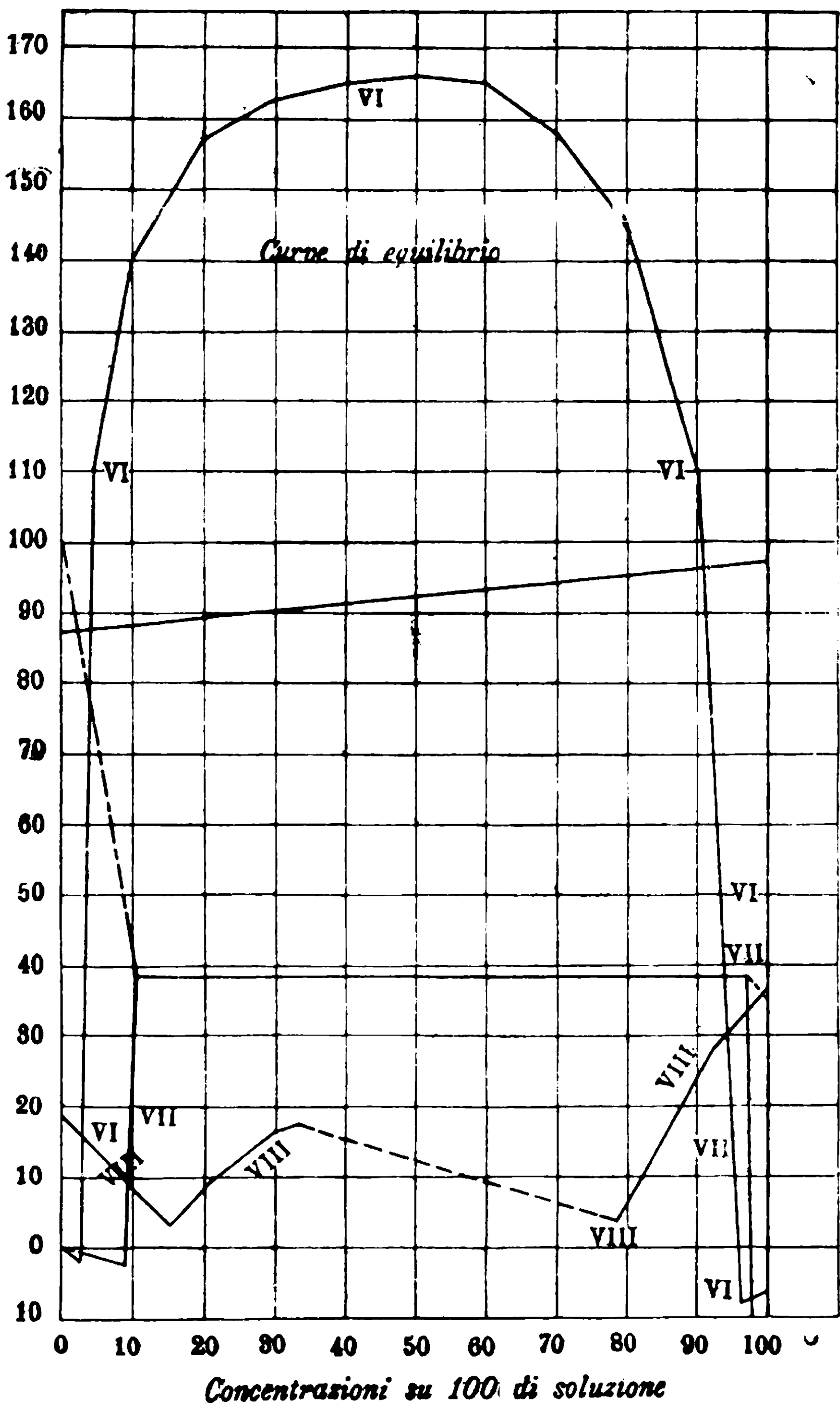



Fig. 4)

Vediamo ora quali nuove curve e quali nuovi punti di equilibrio prendano origine, introducendo un quarto componente.

Avremo evidentemente un nuovo punto crioidratico rappresentante la soluzione da cui si separano accanto al ghiaccio allo stato solido tutti i tre sali. Cioè un punto nel quale possono coesistere fasi : A+B+C+G+S.

Vediamo come si possa giungere a questo punto. Potremo giungervi anzitutto raffreddando le soluzioni sature di tutti tre i sali. Queste sono rappresentate dalla curva *gg'*. Il punto crioidratico triplo sarà dunque un punto *g* di questa curva. Ma possiamo giungervi per altra via con tre processi paralleli : partendo cioè da una delle tre soluzioni rappresentate da punti *d*, *e*, *f*, da ognuna delle quali possono separarsi allo stato solido accanto al ghiaccio dei tre sali.

Supponiamo per es. di avere la soluzione *d* alla temperatura crioidratica. Avremo le fasi A, B, G, S. Introduciamo una piccola quantità di C. Essa si scioglierà dando origine anche alla fusione di un po' di ghiaccio. Continuiamo ad introdurre quantità sempre crescenti di C, variando in pari tempo opportunamente la temperatura per modo che resti sempre presente ghiaccio solido. Arriveremo infine ad un punto nel quale la soluzione sarà satura anche di C ed anche questo si deporrà allo stato solido. Ma questo punto è il punto *g*. Le serie delle soluzioni per le quali siamo passati per giungere da *fd* in *g* sono rappresentate dalla curva *dg* lungo la quale possono esistere le fasi A+B+G+S

Parimenti vi saremmo giunti partendo dai punti *e* ed *f* percorrendo le curve, *eg* ed *fg* sulle quali possono esistere rispettivamente le fasi : A+C+G+S , B+C+G+S.

Questi sistemi di curve danno origine a tre superficie : *adge*, *bdgf*, *cegf*.

Vediamone il significato.

Esse rappresentano soluzioni da cui può cristallizzare accanto al ghiaccio uno dei sali.

Vediamo che relazioni vi siano fra le temperature crioidratiche delle soluzioni *d*, *e*, *f*, e la temperatura crioidratica della soluzione *g*.

Questa dimostrazione è analoga perfettamente a quella data da Schreinemakers per la sua regola prima.

Nel punto *g* abbiamo accanto alla soluzione le fasi solide A, B, C, G. Per la sparizione di una di queste si passa rispettivamente sulle curve *gf*, *ge*, *gd*, *gg'*.

Fatti sperimentali dimostrano che per ottenere questa sparizione occorre somministrare calore.

Quindi dalla legge che dice :

" *Quando una trasformazione avviene con assorbimento di calore, il nuovo sistema si forma a temperature più alte della temperatura di trasformazione* " si deduce che le curve suddette vanno da *g* a temperature più alte.

Cioè è T*g* più bassa di T*d*, T*e*, T*f*.

Può quindi formularsi la regola :

La temperatura crioidratica di una soluzione in equilibrio con tre sali non isomorfi, e che non formino doppi sali , è più bassa delle temperature crioidratiche delle soluzioni in equilibrio con due di questi sali.

Come esempio sperimentale scelsi le miscele di KCl , KNO_3, K_2SO_4.

I fenomeni crioidratici di questi sali e delle loro miscele binarie furono già studiate da Mazzotto.

Io ripetei però le sue esperienze per ciò che riguarda le temperature crioidratiche , e quando i risultati da me avuti differivano alquanto dai suoi, verificava anche la concentrazione crioidratica analizzando il crioidrato.

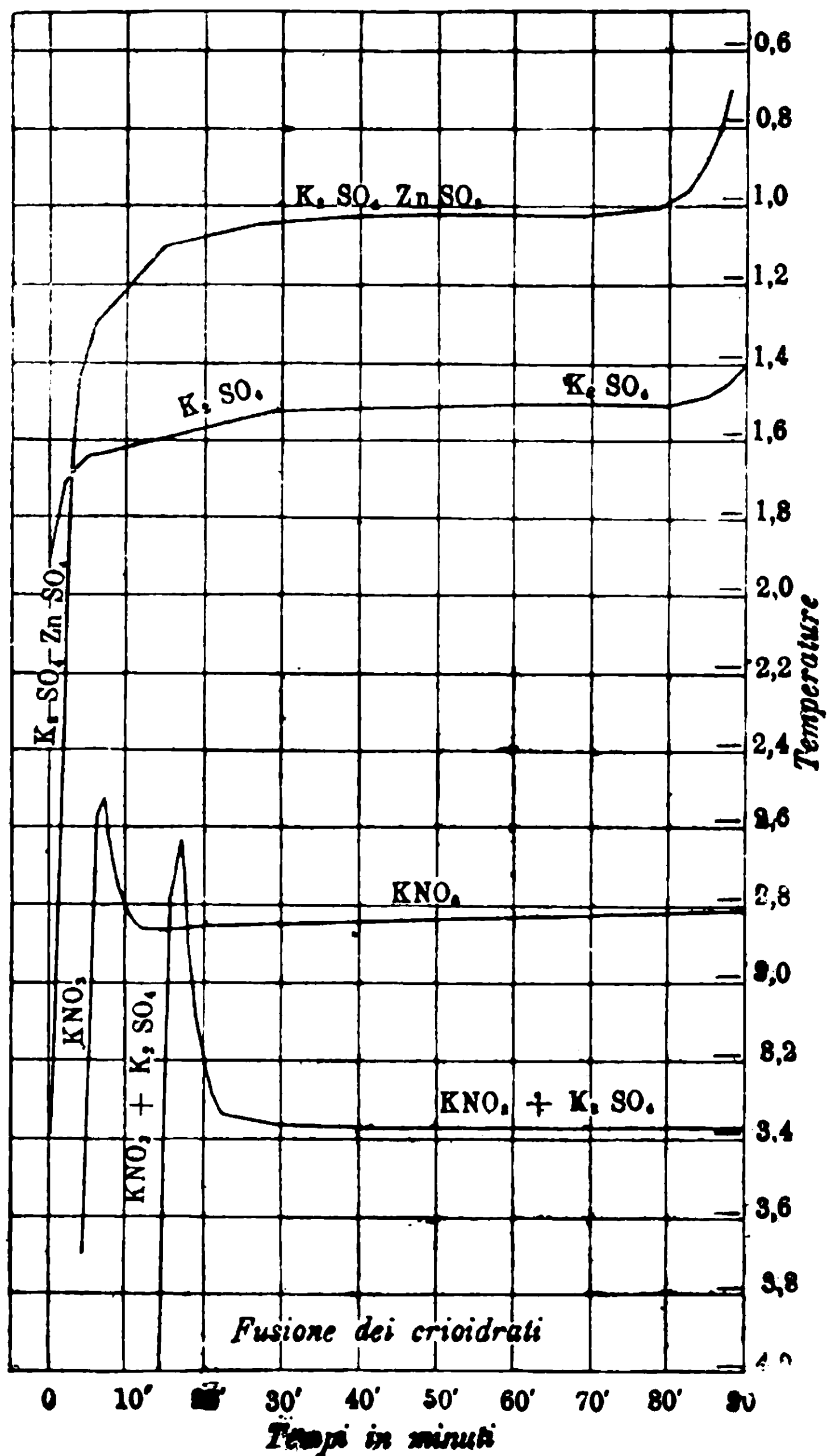
La tabella seguente esprime i miei risultati in confronto con quelli del predetto autore.

N.	Sali			Temperature crioidratiche		Concentrazioni crioidratiche					
				trovate	date da Mazzotto	trovate			date da altri autori		
	A	B	C			A	B	C	A	B	C
1	KCl	—	—	−10°,8	−11°,2	24,9	—	—	25,3	—	—
2	—	KNO_3	—	− 2 ,85	− 2 ,9	—	—	—	—	12,6	—
3	—	—	K_2SO_4	− 1 ,55	− 1 ,5	—	—	7,4	—	—	6,5
4	KCl	KNO_3	—	−11 ,5	−11 ,7	—	—	—	24,5	4,5	—
5	KCl	—	K_2SO_4	−10 ,9	−10 ,9	—	—	—	24,2	—	1,4
6	—	KNO_3	K_2SO_4	− 3 ,3	− 3 ,8	—	9,1	5,2	—	9,2	5,4
7	KCl	KNO_3	K_2SO_4	−11 ,55	—	24,5	4,5	1,3	—	—	—

La composizione delle soluzioni 1, 6 e 7 sono dedotte dalle seguenti analisi :

I. Gr. 4,0688 di soluzione portati a secco diedero gr. 0,8117 di KCl.

III. Gr. 3,2576 di soluzione di K_2SO_4 portati a secco diedero gr. 0,2248 di K_2SO.

VI. *a*. Gr. 2,4312 di soluzione portata a secco diedero gr. 0,3041 di $KNO_3 + K_2 + SO_4$.

(Fig. 5)

VI. *b.* Gr. 2,8015 di soluzione trattati con H_2SO_4 e portati a secco diedero gr. 0,3234 di K_2SO_4.

VII. *a.* Gr. 8,2382 di soluzione portati a secco diedero gr. 1,9231 di $KCl + KNO_3 + K_2SO_4$.

VII. *b.* Gr. 4,3677 di soluzione trattati con H_2SO_4 e portati a secco diedero gr. 1,1036 di K_2SO_4.

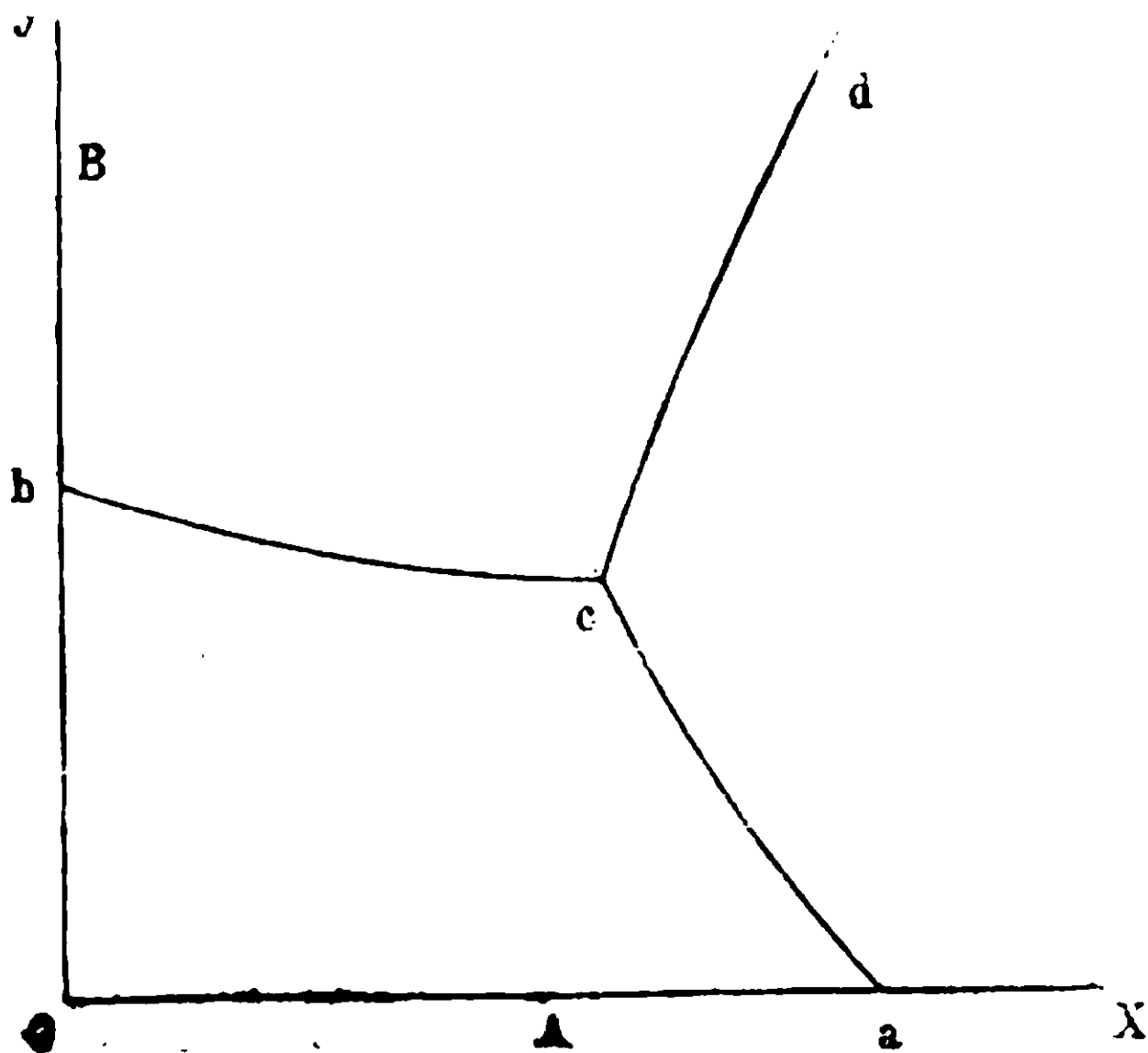
VII. *c.* Gr. 2,9147 di soluzione diedero gr. 0,9656 di AgCl corrispondenti a gr. 0,5013 di KCl.

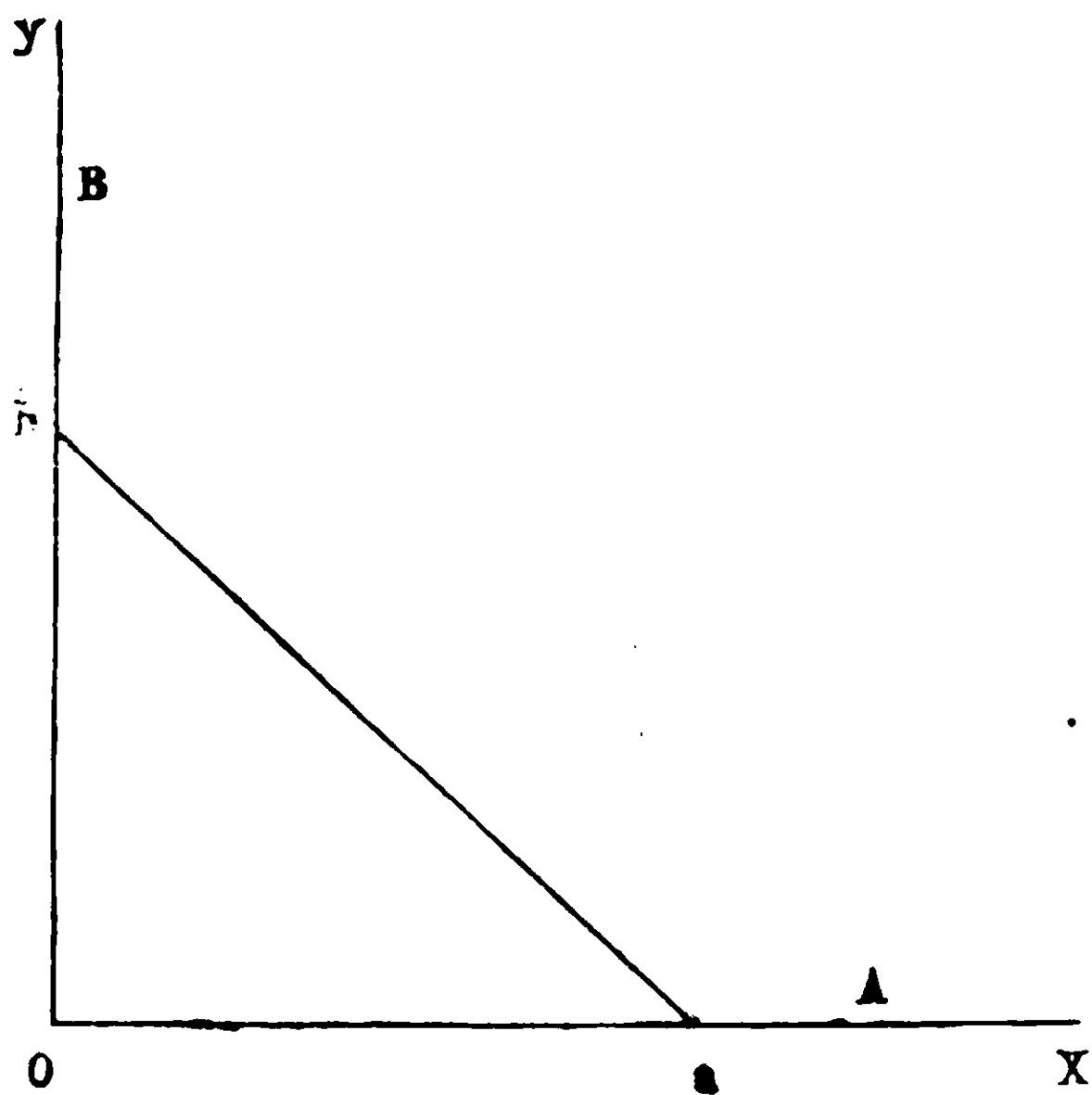
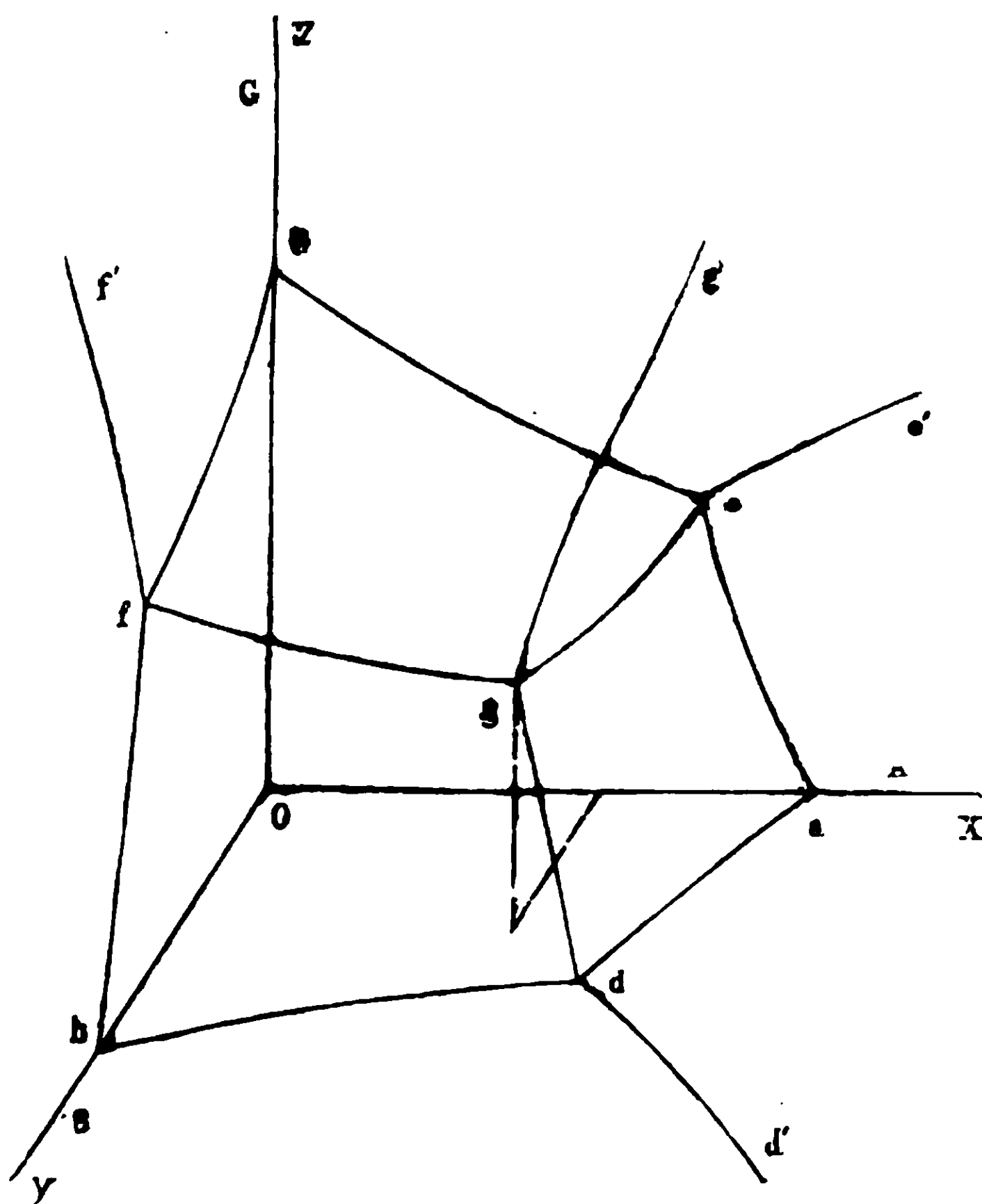
VII. *d.* Gr. 4,9274 di soluzione diedero gr. 0,0858 di $BaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,0641 di K_2SO_4.

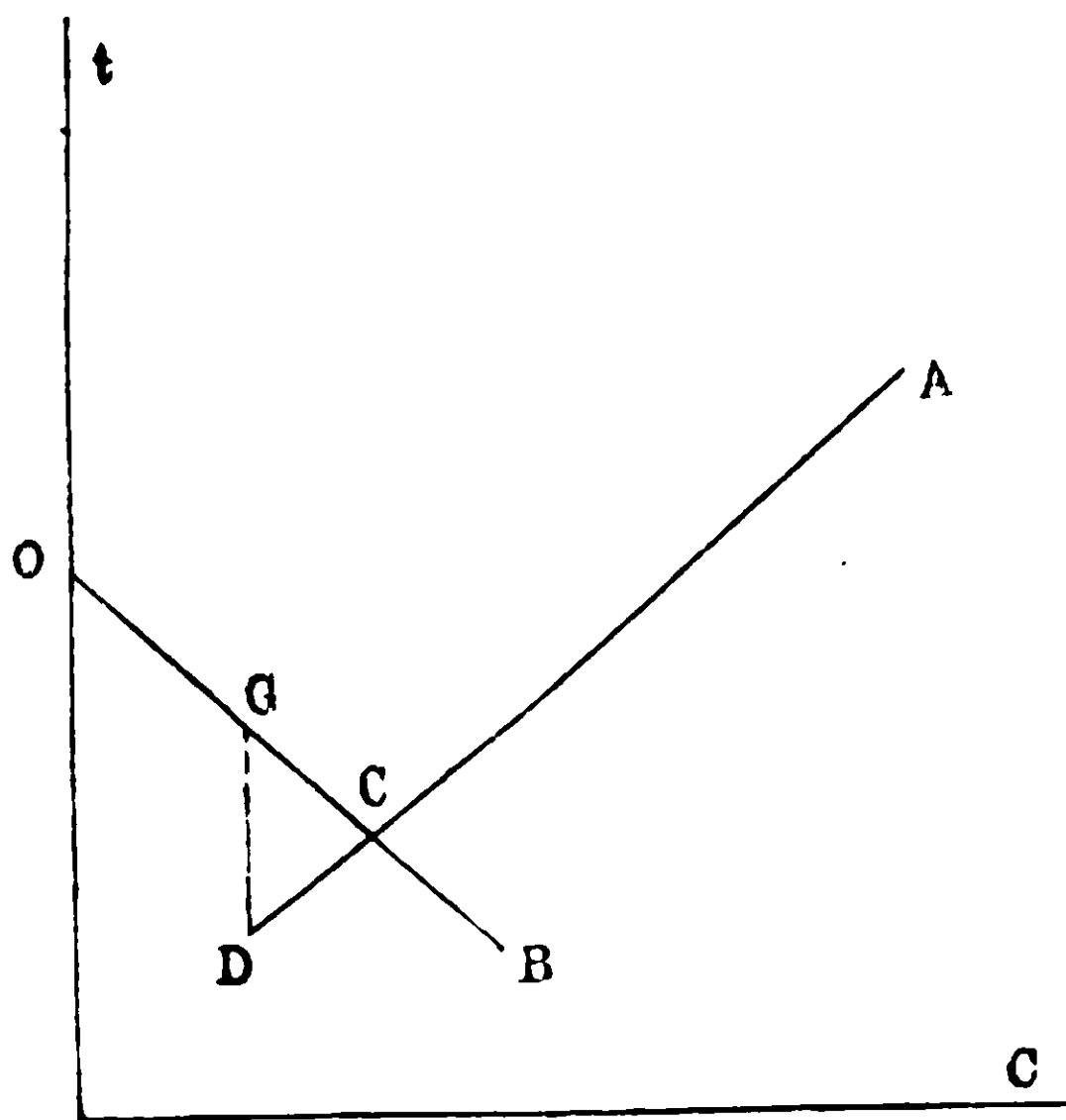
I risultati da me trovati differiscono notevolmente da quelli di Mazzotto solo nelle temperature crioidratiche del KCl e delle miscele di $KCl + KNO_3$ e di $KNO_3 + K_2SO_4$. In tutti questi casi io ripetei molte volte l'operazione trovando sempre risultati identici.

Comprovai i valori trovati col metodo criogenico ed ebbi i risultati seguenti :

per KCl :	—10°,8
per $KCl + KNO_3$:	—11°,45
per $KNO_3 + K_2SO_4$:	— 3°,3

L'esattezza del valore: —10°,8 trovato da me pel crioidrato del

(Fig. 6)

KCl in confronto di quello: —11°,2 dato da Mazzotto è dimostrata

(Fig. 7)

(Fig. 8)

dalla temperatura crioidratica per le miscele di $KCl + K_2SO_4$ determinata in —10°,9 concordemente da me e dallo stesso Mazzotto.

Riassumendo: — I risultati sperimentali confermano pienamente la regola posta sopra.

Mi è caro, oltrechè doveroso, esprimere qui i miei sentimenti di gratitudine al chiarissimo prof. G. Mazzara per le cortesie e gli ajuti di cui volle sempre essermi largo.

Parma. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Giugno 1896.

Sulla composizione della curcumina;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 18 aprile 1897*).

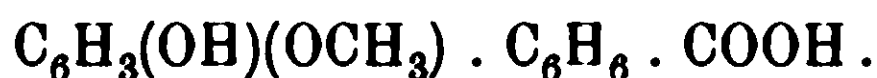
La curcumina è stata più volte oggetto di ricerche da parte di diversi autori, ma i risultati di tali studi sono tra loro poco con-

cordanti [1]. Un nuovo ed accurato esame di questa interessante materia apparve però indicato, e nella presente Nota descriveremo quanto, in uno studio preliminare, ci venne fatto di scoprire intorno alla composizione chimica della curcumina.

Le osservazioni più esaurienti che si trovano nella letteratura sono quelle dovute ai chimici inglesi Jackson e Menke [2]; costoro attribuirono alla curcumina, in base a numerose analisi del prodotto primitivo e di alcuni suoi derivati, la formola:

$$C_{14}H_{14}O_4.$$

Spingendosi poi più oltre nella iuvestigazione della sua natura chimica, essi ottennero dalla curcumina la *vanillina*, onde a ragione ammisero che il radicale vanillinico fosse contenuto nella sua molecola. In seguito a questi fatti essi giunsero a formulare uno schema di struttura, che però, come si avverte subito, merita poca fiducia:

$$C_6H_3(OH)(OCH_3) . C_6H_6 . COOH .$$

In questa formola la curcumina apparisce quale acido e sembra contenere un radicale bivalente, C_6H_6 di natura assai indeterminata.

Noi abbiamo incominciato i nostri studi cercando di avere una materia prima di assoluta purezza e speriamo, mercè l'interessamento cortese della ditta E. Merck di Darmstadt, di essere riusciti in questo intento. La purificazione offre non poche difficoltà, che del resto non mancano quasi mai quando si tratti di materie coloranti. Il prodotto gregio fornitoci dalla casa Merck era già stato notevolmente dopurato e presentava forma cristallina ed un punto di fusione fra i 177 e 180°. Noi lo purificammo cristallizzandolo molte volte alternativamente dal benzolo e dall'alcool metilico. Da quest'ultimo solvente la materia pura si separa o in grossi prismetti di un colore giallo aranciato o in fini aghetti colorati in un rosso vivo e brillante. Entrambe le forme hanno però lo stesso punto di fusione 183°. Jackson e Menke, osservarono il punto di tusione 178°.

Le nostre analisi ci condussero alla formola:

$$C_{21}H_{20}O_6 ,$$

(1) Vedi Daube, Berichte 3, 609; Iwanow, Ibid. 624 e Kachler, Ibid. 713.

(2) Beilstein, Handbuch der organischeu Chemie, edizione 3ª, voi. III, pag. 659.

la quale, come si vede, non differisce molto, per quanto concerne la composizione centesimale, da quella proposta dagli altri autori.

I. 0,2366 gr. di sostanza dettero 0,5942 gr. di CO_2 e 0,1182 gr. di H_2O.

II. 0,1566 gr. di materia dettero 0,3946 gr. di CO_2 e 0,0838 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola	
	I.	II.	$C_{21}H_{20}O_6$ e	$C_{14}H_{14}O_4$
C	68,49	68,72	68,48	68,29
H	5,58	5,94	5,43	5,61

Determinando gli ossimetili col metodo di Zeisel si nota però subito che la formola di Jackson e Menke non è la vera, perchè la quantità di ossimetile corrisponde ad un peso molecolare maggiore di circa un terzo.

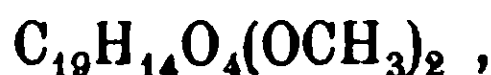
I. 0,2270 gr. di sostanza dettero 0,2941 gr. di AgJ.

II. 0,2518 gr. di sostanza dettero 0,3267 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{19}H_{14}O_4(OCH_3)_2$
	I.	II.	
OCH_3	17,09	17,11	16.85

La formola della curcumina è, secondo le nostre determinazioni dunque la seguente :

$$C_{19}H_{14}O_4(OCH_3)_2 \ ,$$

essa contiene due gruppi ossimetilici che deriveranno forse da due residui della vanillina.

Diacetilcurcumina.

La curcumina contiene almeno due ossidrili perchè è in grado di combinarsi coli' anidride acetica, formando un diacetato. Già Jackson e Menke ottennero dei derivati acetilici della curcumina, ma naturalmente essi attribuirono a questi corpi formole che ora non sono più sostenibili. Per azione dell'anidride acetica e di poco

acetato sodico questi autori ebbero, oltre ad un prodotto bruno e vischioso che essi considerarono come un derivato monoacetilico, anche una materia cristallina, gialla, dal punto di fusione 154°, alla quale attribuirono la formola di un diacetato [1].

Noi abbiamo scaldato 4 gr. di curcumina con 40 gr. di anidride acetica per 3 ore in un bagno ad olio. Distillando dopo questo tempo l'eccesso di anidride a b. m. nel vuoto, resta indietro una materia semisolida, che venne trattata successivamente con acqua e con acido acetico glaciale. La parte maggiore del prodotto passa in soluzione, mentre si separa da quest' ultimo solvente una polvere gialla, che si purifica facilmente dall'alcool. Essa cristallizza in aghi gialli e fonde a 170-171°.

Noi non dubitiamo che questo composto sia identico a quello descritto dai citati autori, essi lo ebbero evidentemente allo stato di imperfetta purezza.

La sua composizione corrisponde alla formola:

$$C_{25}H_{24}O_8 = C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2,$$

che, come si vede, sta in perfetta armonia con quella da noi proposta per la curcumina.

I. 0,1780 gr. di sostanza dettero 0,4342 gr. di CO_2 e 0,0879 gr. di H_2O.

II. 0,3560 gr. di sostanza dettero col metodo di Zeisel, 0,3725 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola
	I.	II.	$C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$
C	66,52	—	66,37
H	5,49	—	5,31
OCH_3	—	13,80	13,82

Nella soluzione acetica, che resta indietro durante la prima purificazione del composto, è contenuta una massa bruna resinosa da cui cercammo, mediante un ripetuto trattamento con anidride acetica, di ottenere una nuova quantità di prodotto cristallino. Ogni ten-

(1) Berichte **17**, Ref. 332.

tativo fu però vano; ciò dimostra che la detta materia resinosa non può ritenersi essere il primo prodotto di acetilazione, come credettero di poter affermare i citati autori inglesi; essa è invece il risultato di una decomposizione della curcumina. Questo corpo è di natura assai delicata e sembra che quasi tutti gli agenti chimici lo alterino profondamente. Il rendimento in diacetato cristallizzato è perciò assai meschino.

Dimetilcurcumina.

Al derivato diacetilico ora descritto corrisponde naturalmente un composto bimetilato. Jackson e Menke (1) tentarono di preparare il derivato etilico ed anche qui considerarono come tale una materia catramosa nerastra, in cui probabilmente sarà stato contenuto il composto cercato. Questa supposizione apparisce giustificata dal fatto, che la resina di Jackson e Menke dà per ossidazione l'acido etilvanillico.

Noi siamo stati più fortunati perchè siamo riusciti ad ottenere la dimetilcurcumina cristallizzata, però in quantità assai esigua. A tale scopo si riscalda a ricadere per 8 ore a b. m. in un apparecchio chiuso con una colonna di mercurio, 3 gr. di curcumina con una soluzione di 1,5 gr. di potassa in 30 cc. di alcool metilico e 20 gr. di joduro di metile. Distillando il solvente e l'eccesso di oduro alcoolico, resta indietro una massa catramosa, che ha l' odore della vaniglia. Questa massa molle e nerastra, stando a lungo sott'acqua, indurisce e si stacca poi facilmente dalle paret del pallone. Per estrarre la materia cristallina in essa contenuta conviene metterla in digestione con alcool e così, a poco a poco mentre la parte resinosa, che è la preponderante, passa in soluzione, resta indisciolta una polvere cristallina, che costituisce il prodotto voluto. Questo si purifica mediante ripetute cristallizzazioni dell' alcool metilico, aggiungendo da principio nero animale. Nell'alcool, che ha servito pel primo lavaggio, è contenuta ancora della materia cristallizzabile, che si ottiene concentrando e col riposo prolungato. La dimetilcurcumina pura si presenta in aghi di un colore giallo dorato, che fondono a 135°.

(1) Berichte, **15**, Ref. 1762.

La sua composizione corrisponde alla formola:

$$C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_4 .$$

0,1528 gr. di sostanza dettero 0,3892 gr. di CO_2 e 0,0882 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{24}O_6$
C	69,46	69,69
H	6,41	6,06

La dimetilcurcumina è insolubile negli alcali, e ciò rende probabile che essa non contenga altri ossidrili fenici. L'alcool ordinario e il metilico, l'acido acetico glaciale la sciolgono specialmente a caldo senza difficoltà.

Azione della idrossilammina e della fenilidrazina.

La curcumina reagisce colla idrossilammina e colla fenilidrazina e sebbene non ci sia stato ancora possibile di determinare la costituzione dei prodotti che in queste reazioni si formano, pure esse dimostrano che nella molecola della curcumina deve essere contenuto almeno un atomo d'ossigeno chetonico. Questo fatto è sufficiente per escludere la presenza del carbossile ammessa dai citati autori Jackson e Menke, perchè nella curcumina oltre ai quattro ossidrili fenici non sono contenuti che altri due atomi di ossigeno.

Scaldando curcumina (3 gr.) con cloridrato di idrossilammina (6 gr.) in soluzione alcoolica (100 cc.) a b. m. scompare a poco a poco la colorazione giallo ranciato primitiva per dar luogo ad una lieve tinta gialliccia. Svaporando indi il solvente e facendo cristallizzare il prodotto risultante dall'alcool, dopo avere eliminato con acqua l'eccesso del cloridrato di idrossilammina, si ottiene una materia cristallizzata in aghi, che fonde a 178°, ma che non è ancora sufficientemente pura. Noi l'abbiamo perciò trattata in soluzione alcalina con un forte eccesso di cloridrato d'idrossilammina e l'abbiamo fatta poi nuovamente cristallizzare dall'alcool. Il prodotto, che si presenta ora in aghetti fusibili a 173°, ha una com-

posizione corrispondente alla formola della curcuminossima meno una molecola d'acqua :

$$C_{21}H_{20}(NOH)O_5 - H_2O = C_{21}H_{19}NO_5 ,$$

0,1306 gr. di sostanza dettero 0,3312 gr. di CO_2 e 0,0658 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{19}NO_5$
C	69,15	69,04
H	5,59	5,21

Siccome per mancanza di materia prima non abbiamo potuto ripetere questa esperienza diamo la suesposta formola con riserva.

Anche la fenilidrazina scolora, in soluzione acetica, la curcumina e la trasforma in un prodotto cristallino, che si separa dalla soluzione alcoolica in aghi bianchi, ma qui pure, per difetto di materia, la ricerca è rimasta incompiuta.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Marzo 1897.

Sulla mercurio-anilina;

di L. PESCI.

(*Giunta l'8 aprile 1897*).

Facendo reagire l'anilina coll' ossido di mercurio allo stato nascente [1] ottenni un composto cristallino che primamente reputai costituito dalla combinazione dell'anilina con una mercuriobase, che denominai mercuriofenilamina, C_6H_5NHg. Quel prodotto cristallino era in forme ottaedriche e rispondeva alla composizione: $4C_6H_5NHg + 5C_6H_5NH_2$. Trattato ad 80° con acqua contenente 2 % di anilina ed 1 % di idrossido di potassio fornì tavole quadrate corrispondenti alla composizione $6C_6H_5NH_9 + 7C_6H_5NHg$. E finalmente trattato con una liscivia di potassa caustica al 15 %, alla stessa

[1] Gazz. chim. XXII, I, pag. 378.

temperatura, si scompose parzialmente e fornì uno sciolto dal quale per raffreddamento si separarono delle lamine esagonali rispondenti alla composizione $C_6H_5NHg + C_6H_5NH_2$.

Questi diversi composti sono dotati di gagliarda reazione alcalina e trattati cogli acidi in quantità tale da aversi reazione neutra alla carta di tornasole, fornirono prodotti che dimostravano per mezzo della eliantina [1] di contenere anilina libera, prodotti dai quali provennero poi combinazioni che io, allora, giudicai sali della mercuriofenilamina. Ne isolai difatti un alcaloide che rispondeva appunto alla composizione C_6H_5NHg.

Ulteriori ricerche [2] dimostrarono che questo alcaloide ha la costituzione

$$\begin{array}{ccc} & Hg & \\ \diagup & & \diagdown \\ \hexagon & & \hexagon \\ HN & Hg & NH \end{array}$$

e perciò lo denominì *paramercuriodifenilenmercuriodiamina*. Ed i composti cristallini sopradescritti, ottenuti tra l'anilina e l'ossido di mercurio, considerai come prodotti di combinazione della paramercuriodifenilenmercuriodiamina con anilina, e precisamente così:

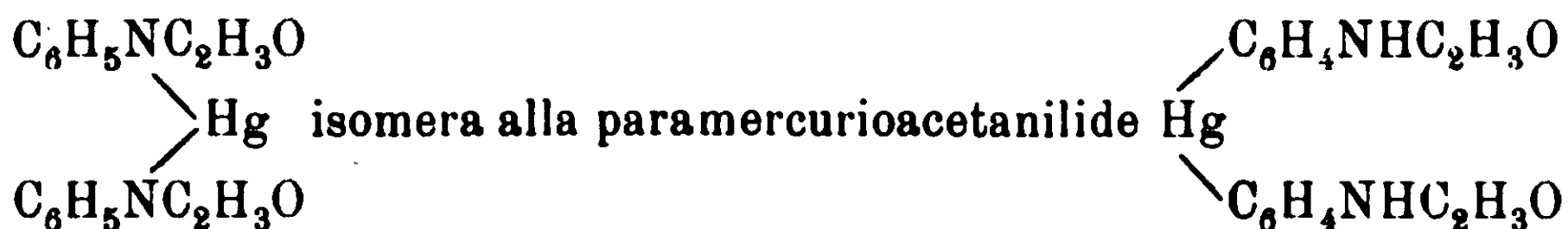
Composto crista.to in forme ottaedriche $2Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_5N \diagdown \\ \\ \diagdown C_6H_5N \diagup \end{matrix}Hg + 5C_6H_5NH_2$

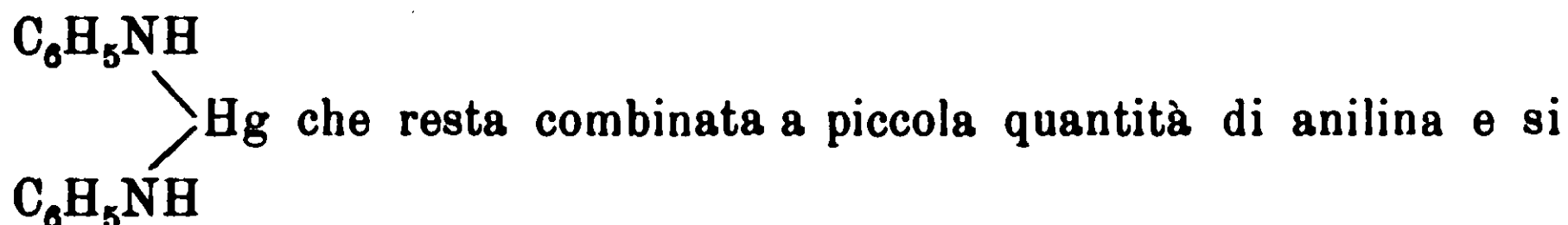
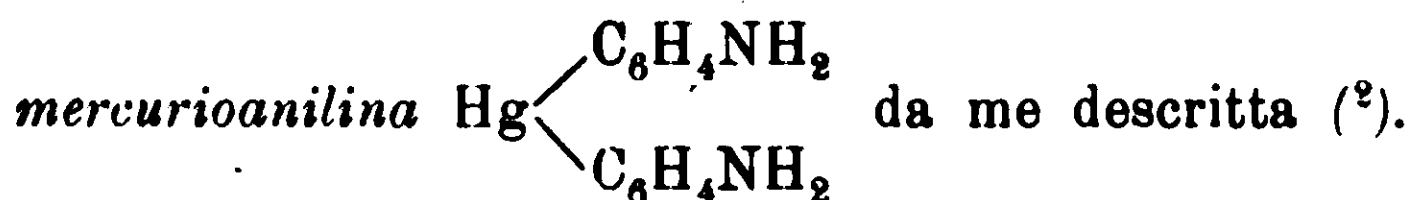
Composto crista.to in tavole quadrate $3Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_5N \diagdown \\ \\ \diagdown C_6H_5N \diagup \end{matrix}Hg + 7C_6H_5NH_2$

Composto crista.to in lamine esagonali $Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_5N \diagdown \\ \\ \diagdown C_6H_5N \diagup \end{matrix}Hg + 2C_6H_5NH_2$

Il fatto però osservato da Oppenheim e Pfaff [3] e confermato da Piccinini [4] e cioè che l'acetanilide trattata in varie maniere con ossido di mercurio produce una mercurioacetanilide contenente soltanto mercurio ammoniacale, cioè collegato all'azoto,

(1) Gazz. chim., loco citato.
(2) Gazz. chim. XXIII, II, pag. 529.
(3) Ber. VII, 624.
(4) Gazz. chim. XXIV, II, pag. 453.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NC_2H_3O \\ \quad \searrow Hg \\ C_6H_5NC_2H_3O \nearrow \end{array} \text{ isomera alla paramercurioacetanilide } Hg\begin{array}{l} \nearrow C_6H_4NHC_2H_3O \\ \searrow C_6H_4NHC_2H_3O \end{array}$$

da me già descritta [1]; nonchè altri fatti relativi nel corso delle mie ricerche sui composti mercurio-alcaloidei, mi faceva nascere il sospetto che anche l'anilina e l'ossido di mercurio si producesse un composto a solo mercurio ammoniacale. E dalle ricerche che ho eseguito risulta che effettivamente le cose sono così; e cioè tra l'anilina e l'ossido mercurico si produce appunto la mercurioanilina

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad \searrow Hg \\ C_6H_5NH \nearrow \end{array}$$

che resta combinata a piccola quantità di anilina e si può ottenere pura facendo cristallizzare il prodotto grezzo da una soluzione acquosa bollente di anilina all'I,5 $^0/_0$, contenente 15 $^0/_0$ di potassa caustica. Questa mercurio-anilina è isomera alla *para-mercurioanilina* $Hg\begin{array}{l} \nearrow C_6H_4NH_2 \\ \searrow C_6H_4NH_2 \end{array}$ da me descritta [2].

Restava apparentemente inesplicabile il fatto che un composto di quel genere, trattato cogli acidi potesse fornire sali di paramercuriodifenilenmercuriodiamina. Ma ove si ponga mente al complesso dei fenomeni che hanno luogo in queste condizioni, si trova tosto la spiegazione di quel fatto. Per ottenere quei sali occorre, come sopra è detto, procedere cautamente alla neutralizzazione delle mercurioanilina, in modo che se ne ha un sale mercurico ed anilina libera; e questi sono appunto i prodotti occorrenti alla formazione diretta dei sali di paramercuriodifenilenmercuriodiamina.

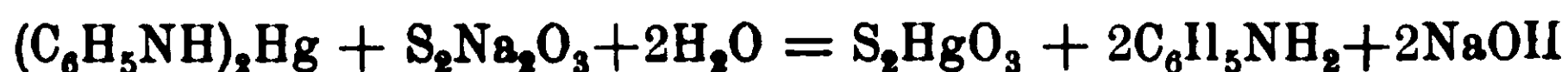
Preparai, seguendo il metodo già descritto, il prodotto che si forma tra l'anilina e l'ossido di mercurio allo stato nascente e lo trattai con liscivia di potassa caustica al 15 $^0/_0$, ccntenente 1,5 $^0/_0$ di anilina, onde avere il prodotto cristallizzato in forma di lamine esagonali, prodotto che corrisponde appunto per la sua composizione

(1) Gazz. chim. XXIV, II, pag. 449.
(2) Gazz. chim. XXIII, II, pag. 529.

alla formola della mercurioanilina e procedetti poi alle indagini che verrò esponendo.

Azione dell'iposolfito di sodio, dell' joduro di potassio e del bromuro d'ammonio sopra la mercurioanilina.

La mercurioanilina trattata con eccesso di iposolfito di sodio si comporta nel modo indicato dalla seguente equazione :

$$(C_6H_5NH)_2Hg + S_2Na_2O_3 + 2H_2O = S_2HgO_3 + 2C_6H_5NH_2 + 2NaOH$$

cioè per ogni molecola di mercurioanilina si produce una molecola di iposolfito di mercurio (che resta combinato all'iposolfito di sodio) si producono due molecole di anilina e due molecole di idrossido di sodio.

I. gr. 0,4466 di mercurioanilina stemperati in una soluzione concentrata di iposolfito di sodio vi si disciolsero, impartendo al liquido una forte reazione alcalina la quale fu neutralizzata mediante cc. 2,3 di acido ossalico N, corrispondenti a gr. 0,092 di NaOH (indicatore la fenolftaleina).

II. gr. 0,5748 della stessa sostanza, nelle medesime condizioni richiesero cc. 3 di acido ossalico N, corrispondenti a gr. 0,120 di NaOH.

La proporzione di idrossido di sodio prodottosi in questi due esperimenti corrispose abbastanza bene alle indicazioni delle sovraesposta equazione :

	calcolato	trovato	
		I.	II.
NaOH %	20,83	20,60	20,88

Coll'joduro di potassio si ha la reazione seguente :

$$(C_6H_5NH)_2Hg + 2JK + 2H_2O = HgJ_2 + 2C_6H_5NH_2 + 2KOH.$$

Cioè per ogni molecola di mercurioanilina si producono due molecole di anilina, una molecola di joduro mercurico (che resta combinato all'joduro potassico eccedente) e due molecole di idrossido di potassio.

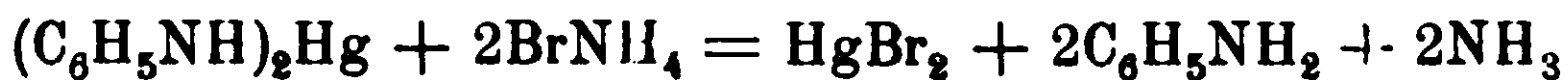
I. gr. 0,8755 di mercurioanilina trattati con una soluzione acquosa concentrata di joduro di potassio puro, vi si disciolsero formando una massa alcalina che richiese, per essere neutralizzata, cc. 4,55 di acido ossalico N, corrispondenti a gr. 0,2548 di KOH.

II. gr. 0,4950 di mercurioanilina nelle stesse condizioni richiesero cc. 2,55 di acido ossalico N, corrispondenti a gr. 0,1428 ni KOH.

La quantità di idrossido di potassio che si produce per opera dell'jodure di potassio è, secondo l'esposta equazione, corrispondente a 29,17 $^0/_0$ di mercurioanilina. Si trovò :

I.	II.
29,10	28,85

La reazione tra la mercuriourea ed il bromuro di ammonio segue secondo la equazione :

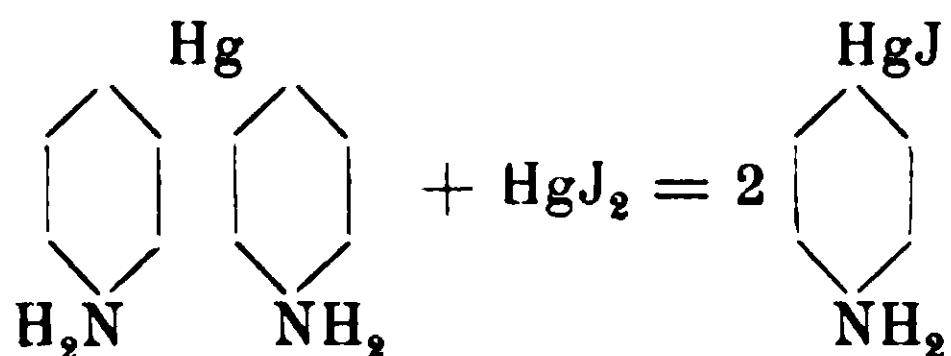
$$(C_6H_5NH)_2Hg + 2BrNH_4 = HgBr_2 + 2C_6H_5NH_2 + 2NH_3$$

Gr. 0,812 di sostanza furono messi, entro la capsula di porcellana, a contatto di uno sciolto acquoso concentrato di bromuro di ammonio, colorato con tintura di tornasole. Tale capsula fu collocata sotto campana in vicinanza di un recipiente contenente un volume misurato di acido ossalico N. Si operò cioè come fu detto relativamente alla diagnosi dei composti mercurioammonici [1]. Dell'acido ossalico ne furono neutralizzati cc. 4,22 e quindi si produssero gr. 0,0717 di NH_3 cioè 8,83 per cento di sostanza.

Questa quantità è assai prossima a quella calcolata secondo la equazione surriferita, cioè 8,85 $^0/_0$.

Per quanto riguarda il comportamento della paramercuriodifenilenmercuriodiamina rispetto a questi reattivi analizzatori esso si desume dalle esperienze che Piccinini [2] fece sull'acetato di questo alcaloide. Risulta da quelle esperienze che i reattivi anzidetti s comportano nel modo conosciuto rispetto al mercurio ammoniacale, mentre quello legato al nucleo resta inalterato e si forma perciò paramercurioanilina. Nei trattamenti però coll'joduro di potassio e

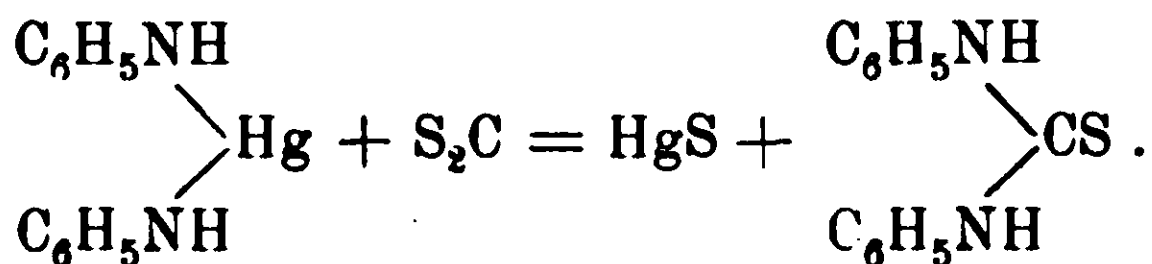
(1) Gazz. chim. XIX, 519.
(2) Gazz. chim. XXIV, II, 457.

col bromuro d'ammonio si hanno reazioni secondarie occasionate dall'azione dell'joduro e del bromuro di mercurio originatisi, i quali reagendo sopra la paramercurioanilina momentaneamente formatasi generano composti mercurioorganici ad un solo nucleo benzenico. Esempio :

$$Hg(C_6H_4NH_2)_2 + HgJ_2 = 2\, HgJ\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$

Cosicchè adunque, mentre per la morcurioanilina tutto il mercurio prende parte alle reazioni provocate dai reattivi analizzatori, per la paramercuriodifenilenmercuriodiamina esso vi prende parte soltanto per la metà.

Azione del solfuro di carbonio sopra la mercurioanilina

A confermare la costituzione della mercurioanilina, sperimentai sopra questo composto l'azione del solfuro di carbonio. Si produsse, come era facile prevedere, la *difenilsolfurea*

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>Hg + S_2C = HgS + \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>CS\,.$$

La reazione è rapidissima alla temperatura ordinaria ed accompagnata da produzione di calore.

Si oporò nel modo seguente :

Si gettò a piccole prese la mercurioanilina secca nel solfuro di carbonio puro, mantenendo la massa refrigerante. Si manifestò immediatamente la separazione del solfuro di mercurio.

Si abbandonò la massa a spontanea evaporazione all'aria libera ed il residuo si trattò con alcool bollente. Il liquido filtrato, per raffreddamento depose un prodotto cristallizzato in forma di lamine scolorite brillanti che, asciugate sopra l' acido solforico, fusero a 150°,5. Questo prodotto all'analisi diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,5273 di sostanza fornirono gr. 0,550 di $SBaO_4$.

II. gr. 0,3453 di sostanza fornirono gr. 0,8653 di CO_2 e gr. 0,1628 di H_2O.

	calcolato per	trovato	
	$(C_6H_5NH)_2CS$	I.	II.
C	68,42	—	68,34
H	5,26	—	5,22
S	14'04	14,33	—

Azione dell' acetato mercurico sopra la mercurioanilina.

Dai fatti finora osservati nello studio dei composti mercurioanilici è risultato adunque che l'inserzione del mercurio a contatto del nucleo benzenico non avviene per opera dell' ossido di quel metallo ed appare evidente come l' ossigeno dell' ossido mercurico non abbia la virtù di provocare la separazione dell'idrogeno benzenico, virtù che è posseduta invece dai radicali negativi degli acidi al mercurio combinati, nei sali di questo metallo, radicali che tendono a riprodurre l' acido rispettivo. Questi fatti si accordano con quelli in altro campo osservati dal Tafel (1) e sui quali ha fondamento il processo deidrogenante da quell'autore immaginato. Infatti in quel processo, che veramente si applicò soltanto all'idrogeno addizionale ai nuclei azotati, si impiegano tanti residui acidi negativi (salificati con un metallo pesante), questi sono gli atomi di idrogeno che si vogliono asportare.

La mercurioanilina, come era facile a prevedersi, reagisce coi sali mercurici speditamente e produce quindi con facilità tali di paramercuriodifenilenmercuriodiamina.

Ad una soluzione acquosa concentrata di una molecola di acetato mercurico si aggiunse una molecola di mercurioanilina agitando vivamente.

Si lasciò a sè per ventiquattro ore.

Si raccolsero fini aghi leggermente colorati di giallo, trasparenti, molto rifrangenti, insolubili nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, solubili nell'acido acetico.

(1) Ber. XXV, 1620; XXVII, 824, 826.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :

I. gr. 0,5119 di sostanza fornirono gr. 0,3390 di HgS.

II. gr. 0,6582 di sostanza fornirono gr. 0,4345 di HgS.

Questi risultati si accordano abbastanza bene colla composizione dell'acetato di paramercuriodifenilenmercuriodiamina.

	calcolato per $Hg\begin{matrix}/C_6H_4NHC_2H_4O_2\backslash \\ \backslash C_6H_4NHC_2H_4O_2/\end{matrix}Hg$	trovato I.	II.
Hg %	56,98	57,09	56,91

Parma, R. Università, Aprile 1897.

Sulla m-diossi-βfenilcumarina;

nota di G. BRUNI.

Ciamician e Silber ([1]) trattando con anidride acetica ed acetato sodico la cotoina, ottennero, accanto al diacetato di questa sostanza, un prodotto la cui composizione differisce da quella del diacetato per una molecola di acqua in meno. Questo prodotto fondente a 142^0 venne da essi caratterizzato come l'acetato di una monometil-m-diossi-β-fenilcumarina. Questa, la quale ha il punto di fusione a 207^0, venne poi ottenuta saponificando con potassa il primo prodotto; per trattamento con acido jodidrico i suddetti autori passarono alla m-diossi-β-fenilcumarina, che fonde a 233-234^0, e da questa ebbero un diacetato fondente a 183^0.

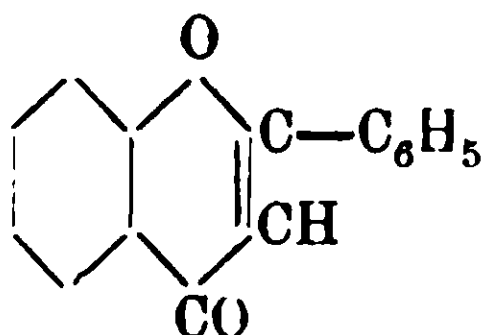
Questi due ultimi composti, che erano già stati ottenuti da v. Kostanecki e Weber ([2]) condensando la floroglucina coll'etere benzoilacetico, sono bianchi; i primi due invece si presentavano colorati in giallo. Sembrava però inverosimile che, essendo bianca la sostanza madre, fossero gialli i suoi derivati metilico ed acetilico, e ciò tanto più, inquantochè è noto che tutti i derivati delle fenilcumarine, che non contengono ossidrili nel fenile sono bianchi.

Questa questione presentava qualche interesse, poichè, còme è noto, sono colorati in giallo gli isomeri delle suddette sostanze

([1]) Gazz. chim. ital. XXIV, II, 407.

([2]) Berichte XXVI, 2906.

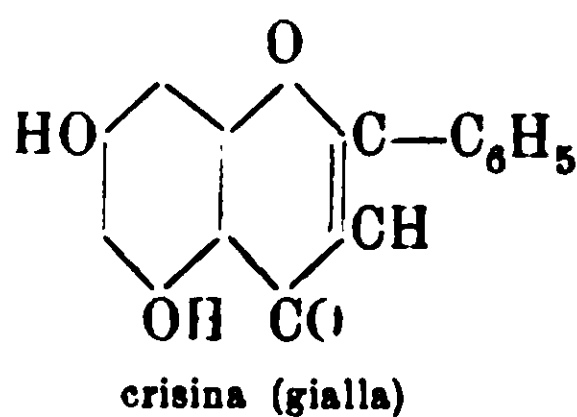
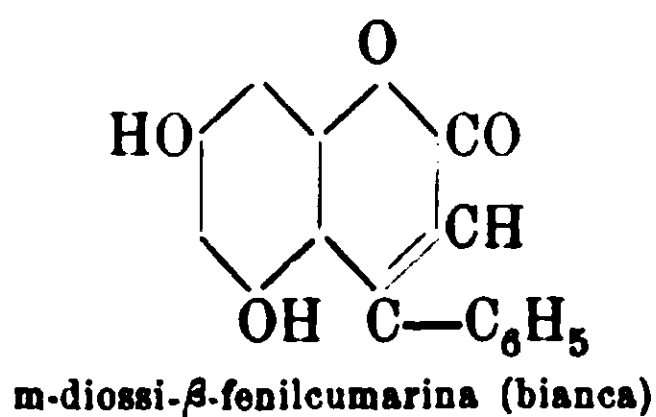
che contengono al posto dell'anello α-pironico, quello γ-pironico e che si considerano come derivati dell'ipotetico flavone :

O
$C—C_6H_5$
CH
CO

Fra queste sostanze che vennero studiate specialmente da v. Kostanecki ed Herzig si trova ad esempio la *crisina* che è isomera colla m-diossi-β-fenilcumarina

O
HO CO
CH
OH $C—C_6H_5$

m-diossi-β-fenilcumarina (bianca)

O
HO $C—C_6H_5$
CH
OH CO

crisina (gialla)

Era quindi naturale supporre che, sia l'acetato ottenuto dalla condensazione della cotoina coll'anidride acetica, sia il suo prodotto primo di saponificazione, contenessero qualche impurità estremamente difficile ad eliminarsi. Questa supposizione era anche avvalorata dal fatto che quelle sostanze avevano all'analisi dato numeri non perfettamente concordanti con quelli richiesti dalle loro formole.

Per incarico del prof. Ciamician io ripresi in esame queste sostanze.

Io tentai anzitutto di ottenere il prodotto di condensazione partendo, anzichè dalla cotoina dal suo diacetato. Tale preparazione riesce infatti benissimo.

Sciolti 25 gr. dell' acetato in circa 200 gr. anidride acetica, vi aggiunsi 160 gr. di acetato sodico fuso di recente. Feci bollire a ricadere per due giorni; indi distillai nel vuoto a bagno maria l'anidride acetica, e, dopo aver digerito ripetutamente il residuo con acqua, lo sciolsi in alcool. Lasciai cristallizzare quietamente e separai meccanicamente per decantazione i cristalli del prodotto di condensazione, da quelli dell'acetato di cotoina rimasto inalterato. Sciolsi i primi di nuovo in alcool e feci bollire ripetutamente ed a lungo con nero animale; si deposero sempre aghi finissimi, setacei di color giallo chiaro fondenti a 142°. Non potendo per questa via giungere alla purificazione completa pensai di saponificare il prodotto, di purificare il prodotto saponificato, e di preparare di nuovo da questo il derivato acetilieo.

Per la saponificazione, invece di usare potassa, seguii il metodo di C. Liebermann [1], che dà risultati assai più soddisfacenti.

La reazione seguiva infatti pressochè quantitativamente.

Il prodotto della saponificazione, che si presentava come una massa di cristallini giallochiari, venne sciolto in alcool, bollito a lungo con nero animale, e fatto cristallizzare diluendo la soluzione filtrata con poca acqua. Si deposero cristallini prismatici bianchi, che, ricristallizzati dall'alcool leggermente diluito, fusero a 207°. Dalle soluzioni più diluite la sostanza cristallizzò sotto forma di sottili squamette bianche fondenti pure a 207°.

All'analisi ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0,2201 di sostanza fornirono gr. 0,5761 di CO_2 e gr. 0,0904 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}O_4$
C	71,38	71,64
H	4,56	4,48

Per ottenere di nuovo l'acetato bollii a ricadere per un giorno con eccesso di anidride acetica, distillai questa a bagno maria nel vuoto, digerendo poscia il residuo con acqua, e quindi ricristallizzandolo dall'alcool. Si depose una massa di aghetti finissimi setacei, bianchissimi che ricristallizzati dall'alcool fusero a 143°.

All'analisi ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0,1263 di sostanza fornirono gr. 0,3217 di CO_2 e gr. 0,0533 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{14}O_5$
C	69,47	69,68
H	4,69	4,51

Resta quindi provato che il colore giallo con cui si presentavano questi prodotti è dovuto a piccolissime quantità di una sostanza colorante gialla che si forma nella condensazione della cotoina coll'anidride acetica, e che è impossibile di togliere per purificazione diretta.

Siccome dai derivati flavonici bolliti con potassa si ottiene acetofenone, e siccome Ciamician e Silber nella decomposizione dell'acetato fondente a 142° osservarono l'odore di questo composto, volli ripetere questa reazione. Feci perciò bollire lungamente a ricadere con potassa circa mezzo grammo dell'acetato suddetto; ma non potei ottenere quantità apprezzabili di acetofenone.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale dell'Università. Marzo 1897.

[1] Boriche 27, 1682.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXVII. VOL. XXVII. — 1897.

PARTE II.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXVII

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 18 agosto 1897)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 31 agosto 1897)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 30 settembre 1897)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 31 ottobre 1897)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 30 novembre 1897)

FASCICOLO VI.

(pubblicato l'8 gennajo 1897)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Alcune osservazioni sugli olii di oliva delle Puglie;

di F. CANZONERI.

(*Giunta il 31 marzo 1897*).

Parecchi mesi or sono ebbi l'incarico, da un egregio commerciante di questa piazza, di studiare il modo di correggere alcuni difetti degli olii di oliva che, pur essendo vergini e freschi, sono poco accetti al compratore per certi gusti di origine, i quali, più che a difettosa estrazione degli olii, si debbono attribuire alla natura stessa del frutto che li ha prodotti.

Mi riferisco a quegli olii molto *fruttati*, che posseggono un sapore amaro marcatissimo (olii selvatici, o di provenienza), o a quelli, con o senza l'amaro, che determinano un senso di bruciore più o meno intenso al retrobocca e alla gola, che i tecnici chiamano *raspino* ([1]). Anche gli olii vecchi e rancidi possono provocare sensazioni simili, ma in questo caso, non solo le altre proprietà dell'olio sono differenti, ma la stessa sensazione di bruciore è diversa e non prende più il nome di raspino.

Il carattere della rancidità degli olii è infatti accompagnato dalla presenza di una certa quantità di acidi liberi: oleico, stearico, palmitico, o di prodotti di ossidazione delle gliceridi e della glicerina stessa, come: acroleina, acido formico, ecc., mentre ne-

([1]) In queste regioni, sono i Corato, i Bisceglie e gli Andria, che presentano in alto grado queste proprietà.

gli olii in esame, la quantità di acidi liberi era affatto normale, non superando i 0, 3 di acido oleico per cento.

È noto, d'altra parte, che gli olii molto fruttati sono spesso ricercati e, relativamente, apprezzati nei mercati, perchè si prestano al *taglio* e perchè perdono col tempo, in tutto o in parte, i loro difetti.

Il problema si riduceva quindi a togliere la parte difettosa del fruttato, e accelerare l'opera del tempo, conservando agli olii le loro buone qualità. Problema importante, uon tanto dal lato scientifico, quanto dal lato pratico, in quanto che interessa meno alla scienza il conoscere che in alcuni olii di oliva, oltre ai componenti normali, esistono, in piccola quantità, questa o quell'altra sostanza, di quanto non interessi al commerciante il darsi conto delle origini di quei difetti, per trovare il modo di correggerli.

Mi son messo quindi all'opera, collo scopo di studiare il quesito, contemporaneamente, dal lato pratico e dal teorico.

La prima parte del mio lavoro ha avuto un esito che si può dire soddisfacente, dapoichè ho trovato un metodo, semplice ed economico, mercè il quale si possono togliere agli olii i difetti sopra cennati, senza alterarne le proprietà, e, sopratutto, i pregi; anzi chiederò al Ministero il relativo attestato di privativa industriale, tanto più ch'è possibile estendere il detto metodo alla purificazione degli olii industriali.

Per la seconda parte non posso, per ora, presentare dei risultati completi, attese le difficoltà inerenti al lavoro, per cui è necessario, per esempio, operare sopra enormi quantità di olio, atteso il poco tempo e gli scarsi mezzi a mia disposizione.

Esporrò tuttavia le conclusioni a cui son pervenuto, senza dilungarmi sui dettagli del lavoro, e ciò allo scopo di prender data, lusingandomi di potere in altro tempo ripigliare questo studio e presentare risultati più estesi.

Colla distillazione dell'olio in una corrente di vapore d'acqua, ho potuto isolare:

1.° Un olio essenziale, della natura dei *canfeni*, a cui si deve probabilmente l'odore dell'oliva e dell'olio fresco.

2.° Un olio aromatico, di odore grato, che si avvicina molto pei suoi caratteri all'*eugenol:* " $C_6H_3.OH.OCH_3.C_3H_5$. ".

La presenza di quest'olio è stata da me confermata anche negli ulteriori trattamenti degli olii, come la saponificazione, la estrazionne con varii solventi, ma non ne ho avuto mai tanto da poterlo purificare e determinarne la composizione centesimale.

L'eugenol, oltre all'odore grato dei garofani, da cui si estrae, possiede un sapore bruciante ed è stato anche ottenuto dal Sobrero [1] colla distillazione secca dell'*olivile* " $C_{14}H_{18}O_5$ ", sostanza cristallizzata, fusione a 118-120^0, scoperta da Pellettier [2] nella gommo-resina dell'olivo selvatico, e studiata poscia da Scheidel [3].

Nei varii campioni di olio da me analizzati, ho inoltre rinvenuto le seguenti sostanze [4]:

Catechina e *pirocatechina, acido gallico, tannino,* ed una nuova sostanza, le cui soluzioni si colorano in rosso coll'ammoniaca e in violetto col percloruro di ferro, ma che non ho potuto identificare.

Alla catechina, all'acido gallico e a questa nuova sostanza si devono, forse, il sapore aspro ed amaro degli olii, mentre la pirocatechina si ottiene, possibilmente, dalla catechina, durante il processo di estrazione.

Evidentemente questi principii, che provengono dal frutto, debbono esservi contenuti più o meno abbondantemente, o sparire del tutto, secondo il suo grado di maturità, il terreno che lo ha prodotto, la specie botanica, la stagione, le pioggie, i venti ecc.

Alcuni, anzi, sono stati già segnalati da parecchi chimici nell'analisi del pericarpio dell'oliva, come l'acido tannico e il gallico, e debbono essere contenuti, comunque in piccola quantità, anche negli olii più fini; mentre altri potrebbero esistere esclusivamente in certi olii speciali, come quelli da me analizzati.

Fra le sostanze che sono state estratte fin'oggi dall'oliva, si fa menzione di un *principio amaro,* che il De Luca estrasse con acqua, ma non potè definire, e di una *sostanza gialla,* scoperta da Bechi e Papasogli, fusione verso 200^0, insolubile nelle solu-

(1) Ann. ch. und Pharm. 54, pag. 88.

(2) Id. id. 6 p. 81.

(3) Berichte 18, p. 685.

(4) Non tutte simultaneamente.

zioni alcaline, solubile in alcool ed etere, che fornisce per ossidazione acroleina.

Prima di terminare questa Nota, debbo aggiungere alcune osservazioni sul comportamento degli olii da me esaminati, verso il reattivo di Baudonin (furfurol, o zucchero ed acido cloridrico), ritenuto ancora caratteristico per isvelare l'olio di sesamo negli altri olii.

Ho creduto per un momento che tutti gli olii del tipo di quelli da me analizzati, che possiedono, cioè, l'amaro o il raspino in modo esagerato, fornissero indistintamente la reazione dell'olio di sesamo che la detta reazione fosse quindi una caratteristica degli olii stessi. In seguito, ho dovuto convincermi che non tutti sono capaci di presentare la reazione del sesamo, ma tuttavia nella maggior parte di essi io l'ho constatata, e in alcuni (olii di Andria), in modo del *tutto analogo a quella genuina*, mentre in nessun caso ho osservato la reazione negli olii così detti *paesani*, come quelli di Bitonto, Triggiano, Palo, Bitetto ecc. e, in generale, negli olii dolci di altre provenienze.

Questo comportamento di alcuni olii pugliesi, che ha dato luogo, in altri tempi a serie controversie, non è del resto nuovo, nè è esclusivo degli olii di queste regioni, ma è stato anche osservato in altri olii [1] come quelli di Corsica, Toscana, Algeri, Tunisi ecc., così che al giorno d'oggi è riconosciuta l'utilità della reazione dell'olio di sesamo, nel *solo caso* in cui essa venisse praticata, non già sugli olii, ma sugli acidi grassi che da quelli provengono.

Dal canto mio non ho provato se la reazione persiste negli acidi grassi di quegli olii in essi l'ho constatata, ma, comunque sia, essa è insita alla natura stessa degli olii e non dipende, come alcuni credono, da incompleta separazione delle acque di torchiatura, poichè è facile prevedere che l'olio di oliva, come qualunque altro liquido, possegga delle proprietà solventi.

A proposito della detta reazione ho avuto anche l'occasione di

[1] Müntz, Durand et Million. Rapport sur les procédés a employer pour reconnaitre les falsificationes dos huiles d'olive ecc...

osservare che un olio di sesamo già puro e in bottiglia, ma vecchio di 6 o 7 anni, aveva quasi perduto la reazione caratteristica e ne presentava invece un'altra, non meno sensibile, di *colorare*, cioè, *in verde intenso* la sola soluzione di acido cloridrico (D=1,18), dopo l'agitazione colla stessa, a volumi eguali.

Questo fatto può avere importanza in senso opposto a quello che finora si è detto sulla reazione di Baudonin.

Infatti, se la sostanza che accompagna l'olio di sesamo, alla quale si deve la reazione del furfurol, si trasformasse, col tempo, nell'altra che presenta la nuova reazione, adoperando l'acido cloridrico e zucchero, potremmo avere una colorazione violetta (rosso verde), nel caso di un olio di sesamo non del tutto vecchio, e una colorazione affatto verde, nel caso contrario. Ciò che del resto ho verificato.

È dunque possibile, in certi casi, *che in un miscuglio di olii, e probabilmente anche nei loro acidi grassi, pur essendo presente l'olio di sesamo, fallisca la reazione di Baudonin.*

Bari. B. Scuola Sup. di Commercio, 30 marzo 97.

Sintesi di esteri biidrobichetopirrolcarbonici sostituiti. Estere ossalacetico e basi aldeidoamminiche aromatiche.

nota di ROBERTO SCHIFF e C. BERTINI.

Hantzoch (1) e Knoevenagel (2) mostrarono che in presenze di basi amminiche le aldeidi si condensano coll'etere acetacetico, però essi non ottennero mai delle sostanze azotate con questa reazione.

Operando nel modo seguente la base azotata entra a fare parte del prodotto della reazione.

Si scaldano a bagno maria quantità equimolecolari di estere-acetacetico e di benzilidenanilina insieme con poco alcool. Si forma

(1) Berichte di Berlino, XVIII, p. 2585.
(2) Annali di Liebig, 281, , p. 25.

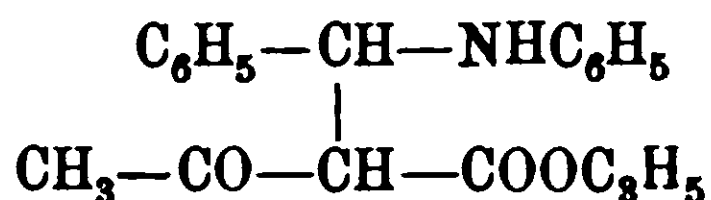
una sostanza sciropposa che col tempo si solidifica e che trattata con alcool diluito a caldo fornisce cristalli incolori fondenti a 103-104° corrispondenti alla formola $C_{19}H_{21}NO_3$.

calcolato	C % 73,31	H % 6,75
trovato	C % 73,34—73,40	H % 6,88—6,69.

Si tratta dunque di un semplice prodotto di addizione di estere-acetacetico alla benzilidenanilina

$$C_6H_{10}O_3 + C_6H_5CH\ NC_6H_5 = C_{19}H_{21}NO_3$$

al quale, in base alle osservazioni di R. Blank [1] e di I. Goldstein [2] sui prodotti di addizione di ammine aromatiche agli esteri benziliden- e furfurol malonici, deve attribuirsi certamente la costituzione

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

Per ora ci siamo poco occupati di questo composto e vogliamo aggiungere solamente che esso è assai instabile verso gli acidi minerali e che lo si può preparare molto comodamente scaldando a bagno maria un miscuglio di estere acetacetico e anilina finchè questo si sia intorbidato per separazione di acqua, allora si aggiunge l' aldeide benzoica, si continua a scaldare per alcuni minuti e poi si abbandona la massa al raffreddamento. Qualche volta la cristallizzazione tarda molto tempo a cominciare; in questo caso basta aggiungere qualche goccia di alcool freddo e rimescolare fortemente con una bacchetta per iniziare la solidificazione. Abbiamo potuto ottenere una reazione analoga anche con altre basi ed aldeidi aromatiche.

Estere ossalacetico e benzilidenanilina.

Quando si scaldano a bagno maria quantità equimolecolari di estere ossalacetico e di benzilidenanilina, il miscuglio si fonde, si

(1) Berichte di Berlino, XXVIII, p. 145.
(2) Berichte di Berlino, XXVIII, p. 1450 e XXIX, p. 818.

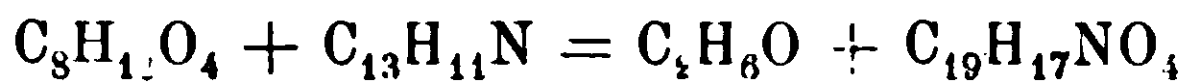
sviluppano vapori di alcool e dopo poco tutta la massa si solidifica. Dopo il raffreddamento si cristallizza da molto alcool bollente e si ottiene così un prodotto cristallino, debolmente giallino, pochissimo solubile nell'etere che fonde a 171° senza decomposizione. Questo composto non è nè acido nè base, è resistentissimo verso la potassa e verso gli acidi concentrati e caldi, l'acqua lo riprecipita immutato dalla soluzione nell'acido solforico concentrato e caldo e solo l'acido nitrico concentrato le decompone. La composizione della sostanza corrisponde alla formola $C_{19}H_{17}NO_4$:

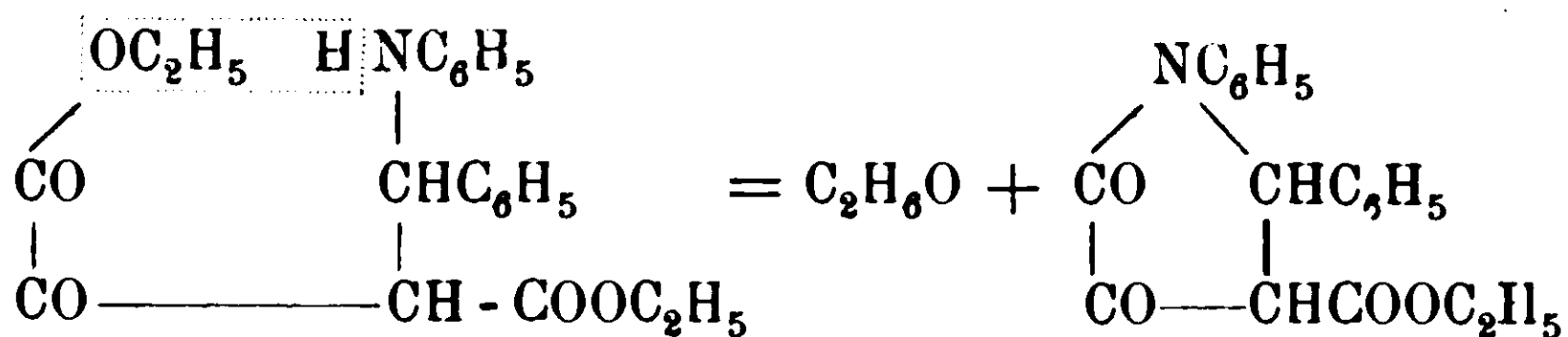
calcolato	C % 70,58	H % 5,26
trovato	C % 70,33 — 70,51	H % 5,50 — 5,53.

Il peso molecolare determinato col metodo ebullioscopico usando il cloroformio come solvente fornì:

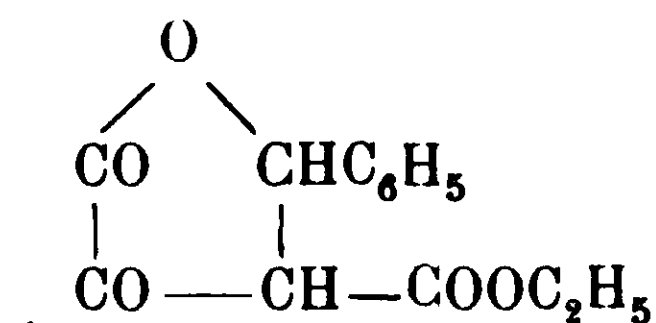
P. M. =	360
calcolato per $C_{19}H_{17}NO_4$	323.

Per essere certi della composizione fu ripetuta la reazione con una serie di altre basi e di altre aldeidi, e si ebbe così la certezza che si tratta qui di una reazione assolutamente generale per tutte le basi primarie aromatiche e per tutte le aldeidi dello stesso gruppo, mentre i derivati analoghi della serie grassa non ci fornirono risultati soddisfacenti. — È fuori dubbio che il prodotto $C_{19}H_{17}NO_4$ si è formato per eliminazione di alcool dal prodotto di addizione di estere ossalacetico e di benzilidenanilina:

$$C_8H_{12}O_4 + C_{13}H_{11}N = C_2H_6O + C_{19}H_{17}NO_4$$

ed è molto probabile che questa reazione si possa simbolizzare come segue:

```
 OC2H5   H NC6H5                              NC6H5
/          |                                 /    \
CO         CHC6H5      = C2H6O +            CO     CHC6H5
|          |                                 |      |
CO---------CH - COOC2H5                      CO----CHCOOC2H5
```

Sarebbe questo un estere bicheto-biidro-bifenilpirrolcarbonico per-

fettamente analogo per formazione e per comportamento all'estere chetofenilparaconico

```
      O
    /   \
  CO     CHC6H5
  |      |
  CO --- CH—COOC2H5
```

ottenuto da I. Wislicenus [1] condensando l'estere ossalacetico coll'aldeide benzoica. Il nostro prodotto sta a quello di Wislicenus come un pirazol a un ossiazol, come un *n*-fenilpirrol al corrispondente derivato furfuranico.

Come si è detto le proprietà dell'estere di Wislicenus sono in ogni punto comparabili a quelle del nostro prodotto. Esso dà con cloruro ferrico una colorazione rosso porpora, non addiziona bromo e non si lascia saponificare. Con soluzione alcoolica di sodio, anche se di questa si è preso un grande eccesso, si ottiene un composto monosodico $C_{19}H_{16}NaNO_4$

trovato	Na % 6,56
calcolato	Na % 6,66

dal quale gli acidi minerali rigenerano la sostanza primitiva. Abbiamo avuti anche dei composti col bario e col rame che però essendo di difficile purificazione, non furono analizzati.

Colla fenilidrazina non abbiamo potuto ottenere un fenilidrazone puro analizzabile, ma iuvece colla idrossilamina libera abbiamo osservata la formazione di due monoossime. Se si libera l'idrossilammina mediante la soda in soluzione acquosa concentrata e dopo si aggiunge la soluzione della sostanza in molto alcool e si riscalda — si forma una ossima $C_{19}H_{17}NO_3(NOH)$ insolubile nell'etere e fondente a 224°

calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_4$	C % 67,45	H % 5,32
trovato	C % 67,33	H % 5,07

Invece trattando con alcool bollente il miscuglio secco di sostanza,

(1) Berichte di Berlino, XXVI, p. 2144.

cloridrato di idrossilammina e di soda anidra, si forma una seconda ossima, facilmente solubile nell'etere e nell'alcool che precipitata dalla soluzione benzenica colla ligroina e fonde a 110°.

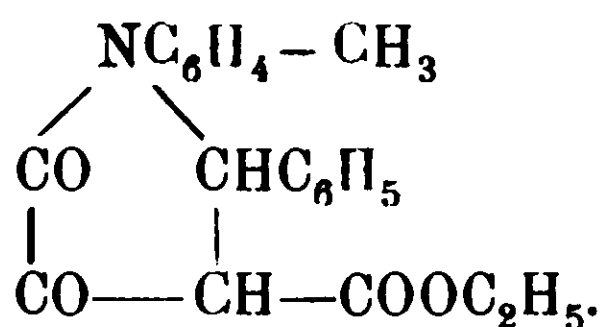
calcolato per $C_{19}H_{17}NO_3(NOH)$	C % 67,45	H % 5,32
trovato	C % 67,06—67,45	H % 6,03—5,85

Non abbiamo potuto osservare una trasformazione di una di queste ossime nell'altra.

L'estere bichetopirrolcarbonico qui descritto si può preparare molto semplicemente riscaldando a bagno maria fino a solidificazione della massa un miscuglio equimolecolare di estere ossalacetico, aldeide benzoica e anilina. Questa reazione, come si disse, è assolutamente generale. Abbiamo preparati i seguenti termini della serie:

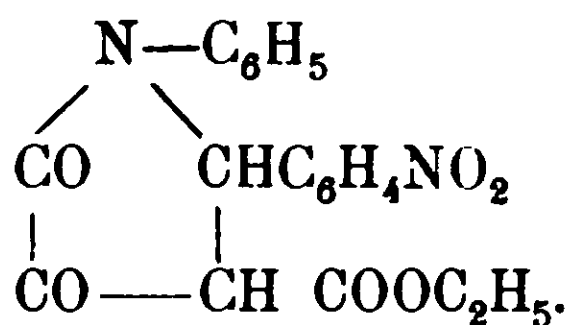
Estere ossalacetico, aldeide benzoica e paratoluidina.

Scaldando il miscuglio a bagno maria si forma l'estere bichetopirrolcarbonico corrispondente che dall'alcool cristallizza in cristalli gialli fondenti a 152-53°.

```
        NC6H4 - CH3
       /    \
     CO      CHC6H5
     |       |
     CO——————CH—COOC2H5.
```

calcolato	C % 71,21	H % 5,63
trovato	C % 71,23	H % 5,91

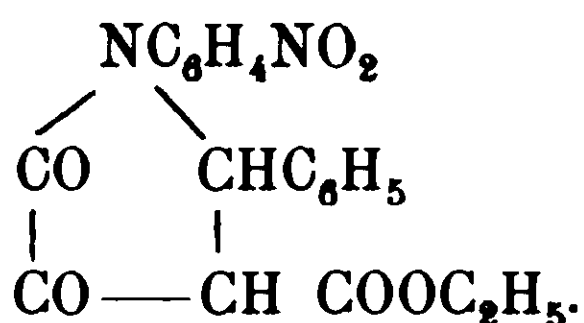
Estere ossalacetico, metanitrobenzaldeide e anilina.

Eseguendo la reazione come già si è detto più volte, si ottiene il bichetoestere in cristalli giallognoli, pochissimo solubili nell'alcool anche bollente e fondenti a 208-209°.

```
        N—C6H5
       /    \
     CO      CHC6H4NO2
     |       |
     CO——————CH COOC2H5.
```

calcolato	C % 61,96	H % 4,34
trovato	C % 61,78	H % 4,54

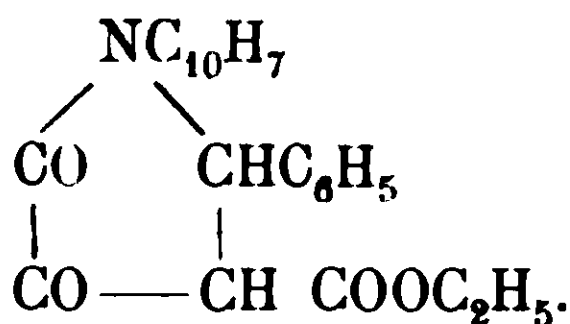
Estere ossalacetico, benzaldeide e metanitroanilina.

L' estere che si ottiene fonde a 199-200°.

$$
\begin{array}{l}
\qquad NC_6H_4NO_2 \\
\quad \diagup \quad \diagdown \\
CO \qquad CHC_6H_5 \\
| \qquad\qquad | \\
CO — CH\ COOC_2H_5.
\end{array}
$$

calcolato	C % 61,96	H % 4,34
trovato	C % 61,96	H % 4,55

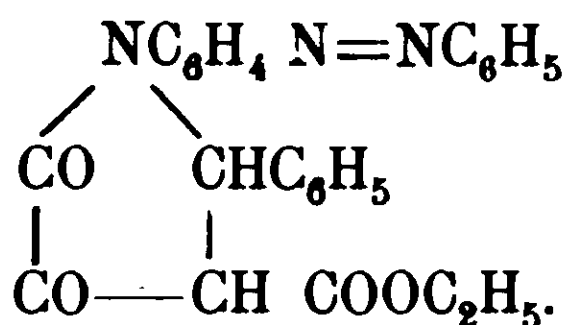
Estere ossalacetico, benzaldeide e β-naftilammina.

Il prodotto giallo che si forma, è di difficile purificazione. L'analisi dimostra che il nostro campione, sebbene più volte purificato, non era ancora completamente puro

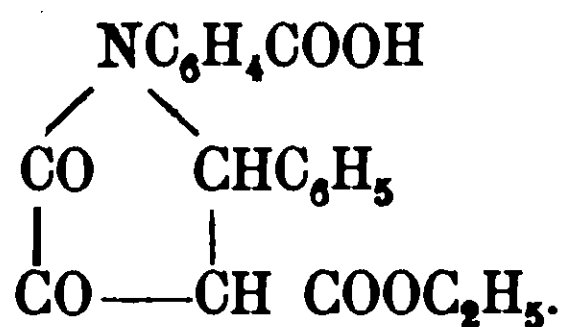
$$
\begin{array}{l}
\qquad NC_{10}H_7 \\
\quad \diagup \quad \diagdown \\
CO \qquad CHC_6H_5 \\
| \qquad\qquad | \\
CO — CH\ COOC_2H_5.
\end{array}
$$

calcolato	C % 73,99	H % 5,10
trovato	C % 72,57	H % 5,70.

Estere ossalacetico, benzaldeide e ammidoazobenzina.

Cristalli rossi, insolubili nell' alcool bollente. Ricristallizzati dallo xilene fondono a 215°

$$
\begin{array}{l}
\qquad NC_6H_4\ N{=}NC_6H_5 \\
\quad \diagup \quad \diagdown \\
CO \qquad CHC_6H_5 \\
| \qquad\qquad | \\
CO — CH\ COOC_2H_5.
\end{array}
$$

calcolato	C °/₀ 70,25	H °/₀ 4,91
trovato	C °/₀ 70,36	H °/₀ 5,21.

Estere ossalacetico, benzaldeide e acido metaamidobenzoico.

Cristalli bianchi fondenti a 230°

calcolato	C °/₀ 65,38	H °/₀ 4,63
trovato	C °/₀ 65,08	H °/₀ 4,79.

Pisa. Marzo 1897.

Sulla costituzione delle combinazioni di platosemiammina;

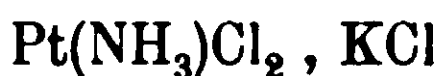
nota di ALFONSO COSSA.

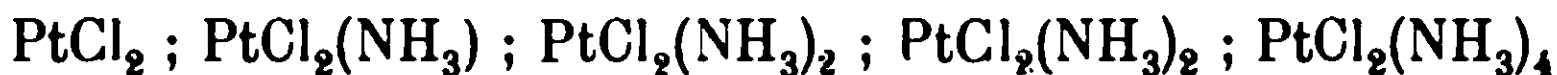
(Giunta il 12 marzo 1897).

Nel giugno dell' anno 1890 presentai alla R. Accademia delle Scienze di Torino un esteso lavoro sopra un nuovo isomero del sale verde del Magnus ([1]), diretto a dimostrare che la combinazione che si ottiene per l'azione prolungata del nitrato ammonico, in soluzione concentrata ed alla temperatura dell' ebollizione, sul sale verde del Magnus (cloroplatinito di platosodiammina) non è identica nè al cloruro di platosammina nè a quello di platososemidiammina, come fino allora si credeva. — Dalle mie ricerche

([1]) Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino, serie II, vol. XLI, pag. 1-28 1890. — In estratto: Berichte d. deutsc. chem. Gesellschaft, Berlin, Jahrg. XXIII (1890), s. 2508.

risultò che il nuovo isomero è costituito da una combinazione di una molecola di cloruro di platosodiammina (cloruro della prima base di Reiset) con due molecole di un cloruro di una *nuova* base del platino contenente una sola molecola di ammoniaca, e per la quale proposi il nome di *platososemiammina* ed analogamente: quello di *platinosemiammina* per la corrispondente combinazione platinica ([1]). Attenendomi alla ipotesi emessa da Blomstrand e seguìta da Clève e Jorgensen per spiegare la struttura delle combinazioni ammonicoplatiniche, nel primo mio lavoro poc'anzi citato ed in quelli successivamente pubblicati, ho rappresentato la composizione del nuovo isomero del sale verde del platino ed i cloruri doppii di platososemiammina e di potassio colle formolo seguenti:

$$2Pt(NH_3)Cl_2\ ,\ Pt(NH_3)_4Cl_2$$
$$Pt(NH_3)Cl_2\ ,\ KCl$$
$$Cl_2(NH_3)Cl_2\ ,\ KCl.$$

L'esistenza di combinazioni basiche del platino contenenti una sola molecola di ammoniaca, e che costituiscono il secondo termine che mancava nella serie progressiva:

$$PtCl_2\ ;\ PtCl_2(NH_3)\ ;\ PtCl_2(NH_3)_2\ ;\ PtCl_2(NH_3)_2\ ;\ PtCl_2(NH_3)_4$$

fu da me confermata per analogia colla preparazione dei composti omologhi contenenti una sola molecola di piridina o di etilammina, e che ho descritto in una memoria inserita negli Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino ([2]).

Con questa nota mi propongo di dimostrare che la teoria di Blomstrand da me seguìta corrisponde meglio di quelle recentemente immaginate al *complesso* delle proprietà della nuova serie di combinazioni del platino da me trovate, e che il radicale di

([1]) Comunemente si chiama platosammina la base che contiene due molecole di ammoniaca.

([2]) " Sopra una nuova serie di combinazioni basiche del platino ", Atti della Reale Accad. delle Scienze di Torino, T. XXVII, pag. 978, 1892. — Gazzetta chim. italiana, T. XXXII, parte II, pag. 620. — Zeitschrift für anorg. Chemie, Bd. II, pag. 182.

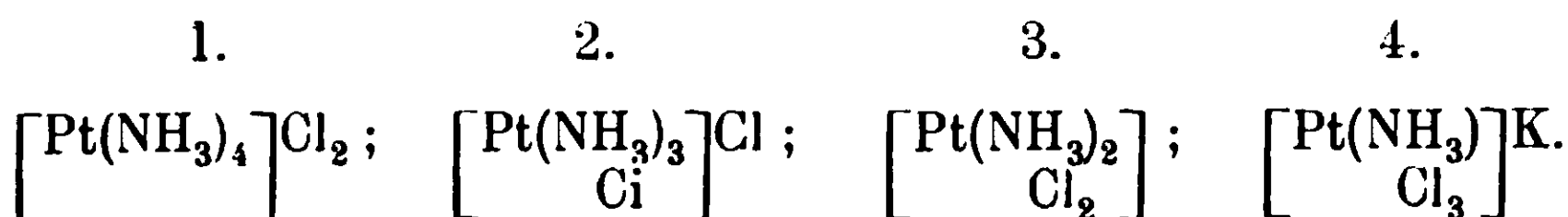
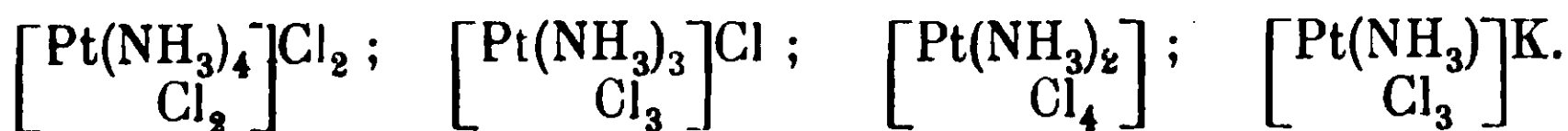
queste nuove combinazioni ha realmente una funzione basica e non acida, come da qualcuno fu asserito.

L'egregio prof. Werner partendo da un concetto nuovo, che egli chiama del *numero di coordinazione*, e che ricorda lontanamente quello dell'antica teoria dei tipi, ammette che l'unione di due atomi non deve essere causata e limitata dalla saturazione reciproca delle così dette unità di valenze; ma ritiene invece che ad un dato atomo possa essere unito direttamente un *dato* numero (numero di coordinazione) di atomi o di gruppi di atomi maggiore di quello che sarebbe indicato dal grado della valenza del primo. — Per quanto si riferisce alle combinazioni ammoniacali del platino bi- e tetravalente i numeri di coordinazione sarebbero rispettivamente: *quattro* e *sei*; cioè in queste combinazioni si ammetterebbe l'esistenza di radicali formati da un atomo di platino intorno al quale sono simmetricamente disposti rispettivamente quattro o sei atomi o gruppi di atomi. — Di conformità a questa teoria, le combinazioni monoplatiniche ammoniacali possono essere raggruppate in due serie, di cui ciascuna contiene quattro tipi di combinazioni aventi una struttura quale è indicata nel seguente schema, che comprende le formole dei cloruri [1].

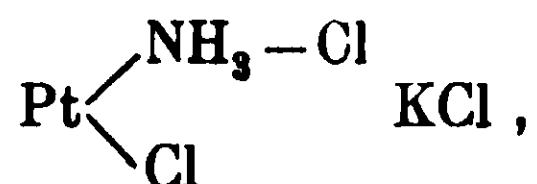
Serie platinosa.

1. $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)_4\\ \end{matrix}\right]Cl_2$;   2. $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)_3\\ Ci\end{matrix}\right]Cl$;   3. $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)_2\\ Cl_2\end{matrix}\right]$;   4. $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)\\ Cl_3\end{matrix}\right]K.$

Serie platinica.

$\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$; $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)_3\\ Cl_3\end{matrix}\right]Cl$; $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)_2\\ Cl_4\end{matrix}\right]$; $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3)\\ Cl_3\end{matrix}\right]K.$

[1] Werner, "Beitrag zur Konstitution anorganischen Verbindungen", Zeitschr. f. anorg. Chemie, 3 Band (1893), s. 266. — Una seconda memoria sullo stesso argomento fu pubblicata da Werner colla collaborazione del Dott. Miolati nella "Zeitschr. für phys. Chemie (vol. 12, p. 85) e riprodotta nella Gazzetta chimica italiana, T. XXIII, parte II, pagina 140 e XXIV, parte II, pag. 408. — Werner, Isomérie stéréochimique de composés inorganiques. Nota aggiunta all'ediz. francese del "Compendio di stereochimica di Hantzsch, Parigi, 1896.

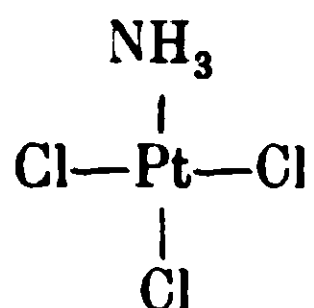
Le accurate determinazioni eseguite da Werner e Miolati dimostrarono che la conducibilità elettrica molecolare delle soluzioni acquose va diminuendo a partire dai corpi del primo tipo, per ridursi quasi a zero in quelli del terzo tipo ed aumentare di nuovo in quelli dell'ultimo. Il Werner, basandosi specialmente su questi risultati, asserisce che la funzione chimica dei radicali è *basica* nelle combinazioni dei primi due tipi; *neutra* in quelle del terzo tipo ed *acida* nell'ultimo. Pertanto, secondo questa teoria, le combinazioni del quarto tipo, che sono appunto quelle da me trovate, non dovrebbero essere considerate come sali doppii risultanti dall'unione di un cloruro metallico col cloruro d'una nuova base. La combinazione che io e quelli che hauno accettato le mie idee esprimiamo colla formola:

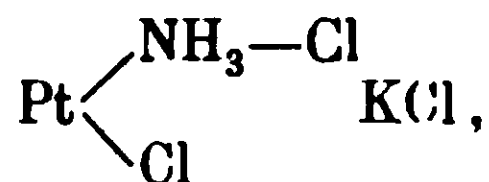
$$Pt\begin{matrix}\diagup NH_3-Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} \quad KCl,$$

non si comporta, chimicamente, asserisce il Werner, come è indicato da questo modo di notazione, ma la sua conducibilità molecolare prova al contrario che essa contiene un radicale complesso $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3) \\ Cl_3\end{matrix}\right]$ che funziona come iono negativo, essendo il potassio il iono positivo. Il composto in questione dovrebbe essere un sale di natura speciale di cui il radicale acido è il gruppo $\left[\begin{matrix}Pt(NH_3) \\ Cl_3\end{matrix}\right]$ e il radicale basico il potassio.

La nuova teoria del professore Werner è senza dubbio molto ingegnosa, elegante e direi quasi seducente; ma non posso adottarla per spiegare la costituzione dei composti di platoso e platinosemiammina, perchè le proprietà loro non ammettono la funzione acida del radicale, da cui si vorrebbero far derivare. — Non dubito punto dell'esattezza dei risultati delle determinazioni di dissociazione elettrolica eseguite da Werner e Miolati; anzi avrei desiderato che queste determinazioni non fossero limitate ai due soli derivati potassici, ma estese a tutti i corpi del quarto tipo che ho preparato e descritto. Mi sembra però che trattandosi di definire quale sia la funzione di un radicale di tutta una serie di combi-

nazioni, convenga prendere in considerazione il *complesso* dei caratteri fisici, e chimici, e non basti il fondarsi esclusivamente sul solo fatto delia maggiore o minore resistenza opposta alla dissociazione elettrolitica.

Secondo la teoria del Werner nel cloruro di platososemiammina e di potassio *tutti* e tre gli atomi di cloro sarebbero *direttamente* collegati col platino, ed essendo simmetricamente disposti in un piano ad eguale distanza dall'atomo di platino, secondo lo schema:

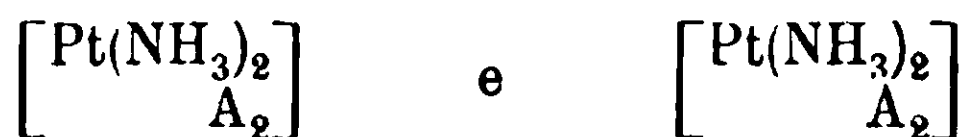
$$\begin{array}{c} NH_3 \\ | \\ Cl—Pt—Cl \\ | \\ Cl \end{array}$$

dovrebbero avere un comportamento chimico eguale. Ma ciò è contradetto dall'esperienza; infatti quando ad una soluzione di cloruro di platososemiammina e di potassio si aggiunge alla *temperatura ordinaria* in eccesso una soluzione di nitrato argentico, si separano allo stato di cloruro insolubile solamente i due terzi del cloro; il che prova che un atomo di cloro si trova in una condizione diversa dagli altri due, e giustifica il modo d'esprimere la composizione del sale in questione colla formola:

$$Pt\begin{matrix} \diagup NH_3—Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \quad KCl,$$

La precipitazione parziale del cloro alla temperatura ordinaria si verifica non solo in questo sale, ma bensì in tutte le combinazioni clorurate della platinosemiammina ed in quelle in cui all'ammoniaca sono sostituite la piridina e l'etilammina. Ora se per le combinazioni del secondo tipo si ammette l'esistenza d'un atomo di cloro fuori del radicale, basandosi appunto sulla precipitazione parziale del cloro, questo criterio dovrebbe essere con eguale valore applicato alle combinazioni del quarto tipo.

La questione della funzione chimica del radicale dei composti di platososemiammina sarebbe facilmente risoluta qualora si potesse riuscire ad ottenerne isolato il cloruro $PtNH_3Cl_2$; ma se tutti

i tentativi diretti a questo scopo finora fallirono, potei però ottenere il solfocianato della nuova base. — Quando ad una soluzione concentrata del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio si aggiunge, anche alla temperatura ordinaria, una soluzione concentrata contenente una quantità molecolarmente doppia di solfocianato potassico, si separa a poco a poco dal liquido una materia di colore giallo bruno che va sempre aumentando fino a reazione completa. Questa sostanza non contiene più nessuna traccia nè di cloro nè di potassio, ed analizzata presenta la composizione corrispondente al solfocianato di platososemiammina $Pt(NH_3)(CyS)_2$. Ora la formazione di questo sale sarebbe impossibile ammettendo l'esistenza nel sale da me impiegato, di un radicale acido avente la composizione $Pt(NH_3)Cl_3$.

Non sono propenso per ora ad accettare la teoria di Werner anche per considerazioni che si riferiscono a proprietà di combinazioni appartenenti ad altri tipi delle combinazioni ammoniacali del platino. I composti del terzo tipo contenenti i radicali, che si possono esprimere colle formule generali:

$$\begin{bmatrix} Pt(NH_3)_2 \\ A_2 \end{bmatrix} \quad e \quad \begin{bmatrix} Pt(NH_3)_2 \\ A_2 \end{bmatrix}$$

avrebbero, secondo le idee del Werner, una funzione affatto neutra, e non si potrebbero nemmeno ritenere per veri sali. Pertanto per venire ad un caso concreto, se ciò fosse vero, o non si potrebbe ammettere l' esistenza d' un corpo in cui i due A rappresentassero due ossidrili, oppure se questa combinazione esistesse non dovrebbe avere una reazione basica. — Orbene è noto che fino dall'anno 1870 ([1]) Odling comunicò alla Società Chimica di Londra che trattando il solfato di platosammina con idrato di bario, potè ottenere un corpo cristallizzato, solubile nell'acqua ed avente la composizione $Pt(NH_3)_2(OH)_2$, che presenta tutte le proprietà caratteristiche d'una base energica, cioè: ha una reazione alcalina; satura gli acidi, assorbe l'anidride carbonica dell'aria, ed elimina l'ammoniaca da' suoi sali.

([1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, vol. III (1870). p. 685.

Oltre al Werner altri due chimici sonsi recentemente occupati dei composti della nuova base del platino.

L'egregio professore Klason ([1]) non ammette nè la teoria del Blomstrand e nemmeno completamente quella del Werner. Si accorda però con quest'ultimo chimico nel ritenere che le combinazioni della platososemiammina ([2]) contengono un radicale acido. Senza addurre, almeno finora, nessuna prova sperimentale, Klason asserisce che i miei composti derivano da un acido speciale che egli mi fa l'onore di chiamare acido del Cossa, ed al quale attribuisce la formola $HPtCl_2NH_3Cl$ ed il nome acido *cloroplatosodicloramminico* (Wasserstoffplatodichloroaminchlorur). — Come possa esistere un acido contenente integra la molecola dell'ammoniaca, io non so comprendere; ma a mia scusa mi piace di ripetere che quando il neologismo vien eretto a sistema, anche l'ignoranza diviene una necessità. Lo stesso autore asserisce che ne' miei composti l'ammoniaca può occupare nella molecola due posizioni differenti, e quindi sono possibili due isomeri. Ma siccome non aggiunge nessun'altra dichiarazione, riservandola alla parte sperimentale del suo lavoro, la quale, per quanto io sappia, non fu ancora pubblicata, così io devo differire ogni mia considerazione in proposito, tanto più che non so se si vuole alludere ad una isomeria geometrica o chimica ([3]).

N. Kurnakow nella seconda delle sue pregevoli memorie sulle basi metalliche complesse ([4]), non nega il carattere basico del radicale delle combinazioni di platosemiammina e associa unicamente per la forma di combinazione, il cloruro di platososemiammina e di potassio alle combinazioni complesse di Mylius e Birnbaum,

([1]) Ibid., vol. XXVIII (1895), p. 1482.

([2]) Per evitare troppo facili incertezze nella nomenclatura dei derivati basici del platino, proporrei di chiamare *platosemiammine* le basi contenenti una molecola di ammoniaca; distinguendo coi nomi di *platososemiammina* e di *platinosemiammina*, quelle che contengono rispettivamente il platino bi- e tetravalente.

([3]) Pochi giorni dopo la presentazione di questa mia nota all'Accademia, l'egregio professore Klason mi fece cortesemente sapere che non è ancora riuscito ad ottenere una combinazione isomera della platososemiammina.

([4]) " Ueber die zusammengesetzen Metalbasen, Zweite Abhandlung, Jorn. f. prakt. Chem. N. F., 52 (1895), s. 177.

nelle quali alla molecola d'ammoniaca sono rispettivamente sostituiti l'ossido di carbonio e l'etilene.

L'autore, che prende in considerazione appena le combinazioni di platosemiammina unite ad una molecola di cloruro di potassio, asserisce che queste combinazioni derivano dal cloroplatinito potassico, nel quale agli elementi d' una molecola di cloruro di potassio è sostituita una molecola d'ammoniaca. A tale proposito mi preme di far osservare che questo è solamente uno dei modi con cui si possono ottenere le combinazioni di platosemiammina, le quali possono prodursi indipendentemente dal cloroplatinito potassico, come a cagion d' esempio: per sottrazione d'ammoniaca dai gruppi di combinazioni che contengono quattro, tre, e due molecole d'ammoniaca, come ho diffusamente dimostrato nella mia prima Memoria sul nuovo isomero del sale verde del Magnus.

Pongo termine a questa mia nota dichiarando che se mi attengo ancora alla teoria di Blomstrand, non disconosco che anche essa non spiega chiaramente la costituzione dei derivati ammoniacali del platino; ma questa teoria almeno non è in opposizione colla maggior parte dei fatti più accertati, che caratterizzano questa importante e numerosa serie di composti, che merita certamente di essere illustrata con nuove e svariate ricerche sperimenrali, per poter riuscire a trovare una spiegazione ancor più soddisfacente della loro struttura.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

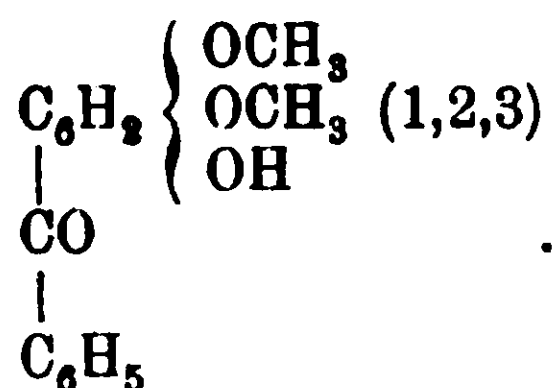
Derivati del benzofenone;

nota III di PIETRO BARTOLOTTI.

(*Giunta l'8 aprile 1897*).

Facendo agire il cloruro di benzoile sul trimetilpirogallolo, in presenza di cloruro di zinco alla temperatura di 100°, non si ottiene, quando non si adopera alcun solvente, il trimetilbenzopirogallolo, ma l'acido cloridrico, che nella reazione si forma, stacca

dal trimetilpirogallolo un metile, per cui ne risulta un composto di natura fenica, della seguente costituzione:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \quad (1,2,3) \\ OH \end{array} \right. \\
| \\
CO \\
| \\
C_6H_5
\end{array}
$$

Si forma cioè il dimetilbenzopirogallolo, isomero dell'idrocotoina, che si rinviene nelle cortecce di Coto.

La reazione però non va tutta in questo senso. Una parte del dimetilpirogallolo formatosi reagisce col cloruro di benzoile per formare il corrispondente etere benzoilico. I due corpi si separano facilmente per mezzo dell'idrossido sodico, in cui è insolubile il benzoildimetilpirrogallolo, mentre si discioglie il dimetilbenzopirogallolo.

Il composto principale che dalla reazione si ottiene, è il dimetilbenzopirogallolo, che cristallizza dall'etere acetico in grossi prismi di color giallo cedrino, e fonde a 130–131°. Che questo composto contenesse un idrossile fenico io l'ammisi subito ([1]) per la sua solubilità negli idrossidi alcalini, mentre nei carbonati alcalini è insolubile, per la colorazione rosso bruna che esso dà con cloruro ferrico, e per la determinazione di ossimetili, che dimostrò la presenza di due soli gruppi ossimetilici nella molecola. La esistenza dell'idrossile fenico viene altresì dimostrata in modo diretto dalla formazione dei seguenti derivati.

Acetildimetilbenzopirogallolo.

L'acetato del dimetilbenzopirogallolo si ottiene con facilità e con eccellente rendimento, facendo agire sul dimetilbenzopirogallolo l'anidride acetica in presenza di acetato sodico anidro.

In un palloncino si posero gr. 1,50 di dimetilbenzopirogallolo, gr. 7 di anidride acetica e gr. 1,20 di acetato sodico fuso. Fu messo il miscuglio a bollire a ricadere in bagno di olio per 4 ore,

([1]) Gazz. chim. XXVI, pag. 487.

poi si distillò a pressione ridotta e a b. m. l'eccesso di anidride acetica, e si aggiunse al residuo soluzione di carbonato sodico tiepida. Si separò un liquido, che col tempo solidificò in massa bianca cristallina. Il prodotto fu raccolto, lavato, seccato nel vuoto, e cristallizzato dall'alcool, dal quale si separò in cristalli bianchi, fusibili a 104-105°.

Il corpo all'analisi ha dato risultati conducenti alla formula:

$$C_{17}H_{16}O_6.$$

Gr. 0,1725 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,4298 di CO_2 e gr. 0,0844 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{16}O_6$
C	67,95	68,00
H	5,44	5,33

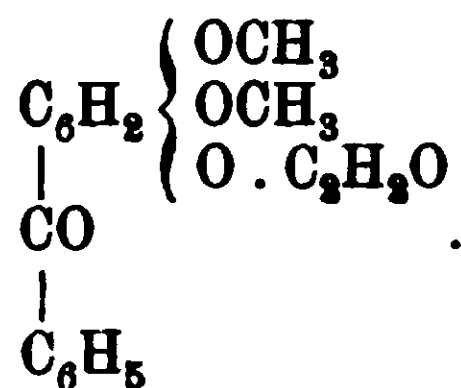
L'acetile fu misurato indirettamente con una determinazione di ossimetili.

Gr. 0,2689 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,4202 di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{10}O_4(OCH_3)_2$
OCH_3	20,61	20,66

Quindi la formola di costituzione del composto sarà:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ O.C_2H_3O \end{array} \right. \\ \quad | \\ CO \\ \quad | \\ C_6H_5 \end{array}$$

L'acetildimetilbenzopirogallolo è solubile nei solventi ordinari, ma non si discioglie negli idrati alcalini.

Benzoildimetilbenzopirogallolo.

L'etere benzoilico del dimetilbenzopirogallolo io l'ho ottenuto col processo di Baumann, disciogliendo cioè il fenolchetone in so-

lozione diluita d'idrossido sodico, aggiungendo un eccesso di cloruro di benzoile, e agitando fortemente. Si separa dal miscuglio una sostanza liquida, che ben presto solidifica. Il prodotto fu raccolto, lavato, quindi messo per ventiquattro ore in contatto di una soluzione di carbonato sodico. Raccolto di nuovo, lavato e seccato, fu cristallizzato dall' etere acetico; da questo solvente si separa sotto forma di cristalli bianchi, fusibili a 111°.

All'analisi elementare si ottennero risultati conducenti alla formula:

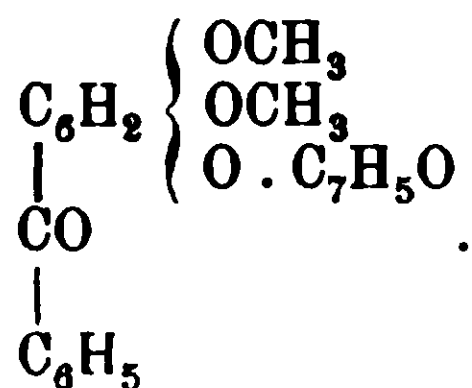
$$C_{22}H_{18}O_5.$$

Gr. 0,2115 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,5652 di CO_2 e gr. 0,0969 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato por $C_{22}H_{18}O_5$
C	72,88	72,92
H	5,09	4,97

La formula di costituzione del corpo sarà:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ O \,.\, C_7H_5O \end{array} \right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Trimetilbenzopirogallolo.

Metilando il dimetilbenzopirogallolo si ottiene il trimetilbenzopirogailolo.

In un palloncino furono poste parti 5 di alcool metilico e parti 0,3 di idrossido potassico; si scaldò fino a completa soluzione, poi si aggiunse 1 parte di dimetilbenzopirogallolo: Ottenuta per azione del calore la soluzione del corpo nell' idrosside potassico, si raffreddò il liquido, si aggiunse 1 parte di joduro di metile, e si scaldò a ricadere per 5 ore in apparecchio chiuso da una colonna di mercurio. Distillato quindi l'alcool metilico e l'eccesso di joduro

metilico, al residuo fu aggiunta acqua e soluzione di idrossido sodico per disciogliere il dimetilbenzopirogallolo, che poteva essere rimasto inalterato. Essendosi separato un liquido denso, che neanche col tempo solidificò, esso fu estratto con etere, il quale filtrato e distillato lasciò un residuo liquido, densissimo, non completamente incoloro, ma con una tinta paglierina appena visibile, che fu messo nel vuoto in presenza di acido solforico. Il corpo non ha mai solidificato, neanche dai solventi ordinari si separò sempre allo stato liquido.

Si può ottenere lo stesso composto per azione del cloruro di benzoile sul trimetilpirogallolo, sciolto in un appropriato solvente. In questo caso la temperatura essendo piuttosto bassa, l'acido cloridrico, che si produce, non distacca un metile, percui non si forma traccia di dimetilbenzopirogallolo.

Furono scaldati a ricadere in bagno d'olio: trimetilpirogallolo p. 1, cloruro di benzoile p. 0,90, cloruro di zinco p. 1, benzolo p. 10. Sotto l'azione del calore avviene la reazione, si sviluppa dell'acido cloridrico, e il liquido si colora in giallo. Fu fatto bollire fino a che non si sviluppò più acido cloridrico. Il liquido giallo-rossastro, dalla reazione ottenuto, fu filtrato per separare il cloruro di zinco, il benzolo fu distillato, e si ottenne così un residuo liquido, a cui fu aggiunta soluzione di carbonato sodico, per scomporre il cloruro di benzoile, che poteva essere presente. Il prodotto, dopo averlo lavato per decantazione, fu ripreso con etere, il quale filtrato e distillato lasciò un liquido densissimo, pressochè scolorito, che col tempo non solidificò. Questo liquido ha tutti i caratteri del corpo ottenuto dalla metilazione del dimetilbenzopirogallolo.

Io ho analizzato il prodotto ottenuto metilando il dimetilbenzopirogallolo puro, in quanto che esso è allo stato di maggiore purezza di fronte a quello che si ottiene per azione del cloruro di benzoile sul trimetilpirogallolo. Il composto distilla ad elevatissima temperatura, quindi, per timore che in parte si decomponesse, fu analizzato il prodotto ottenuto dalla distillazione dell'etere, seccato però nel vuoto in presenza di acido solforico.

L'analisi diede risultati conducenti alla formula:

$$C_{16}H_{16}O_4.$$

Gr. 0,1822 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr 0,4717 di CO_2 e gr. 0,0984 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{16}O_4$
C	70,60	70,59
H	6,00	5,88

Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel dimostrò la presenza di tre gruppi ossimetilici nella molecola.

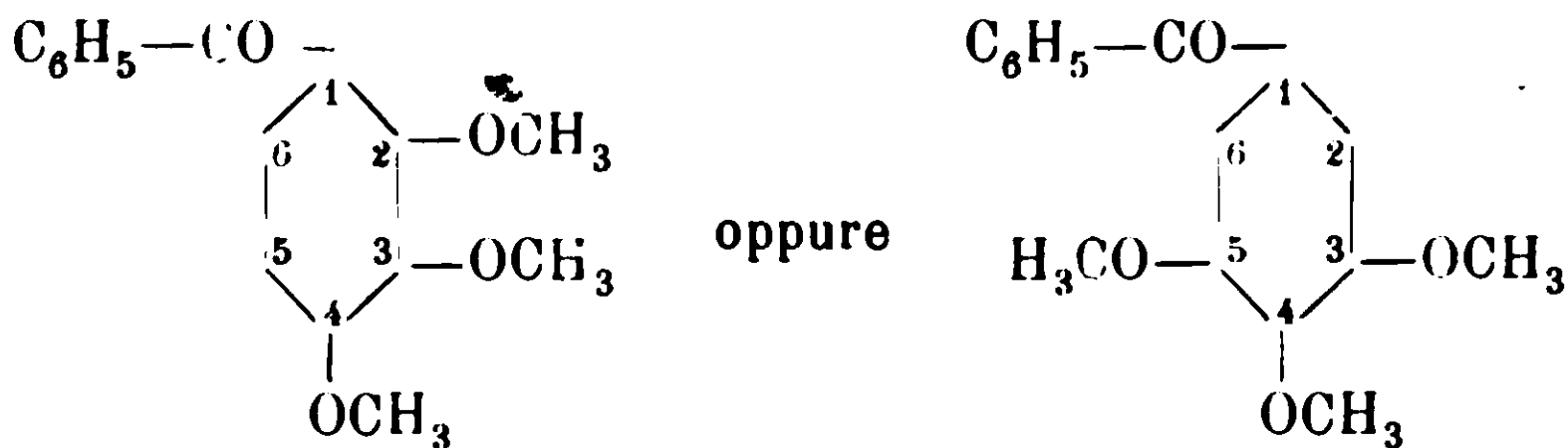
Gr. 0,1940 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,5007 di AgJ.

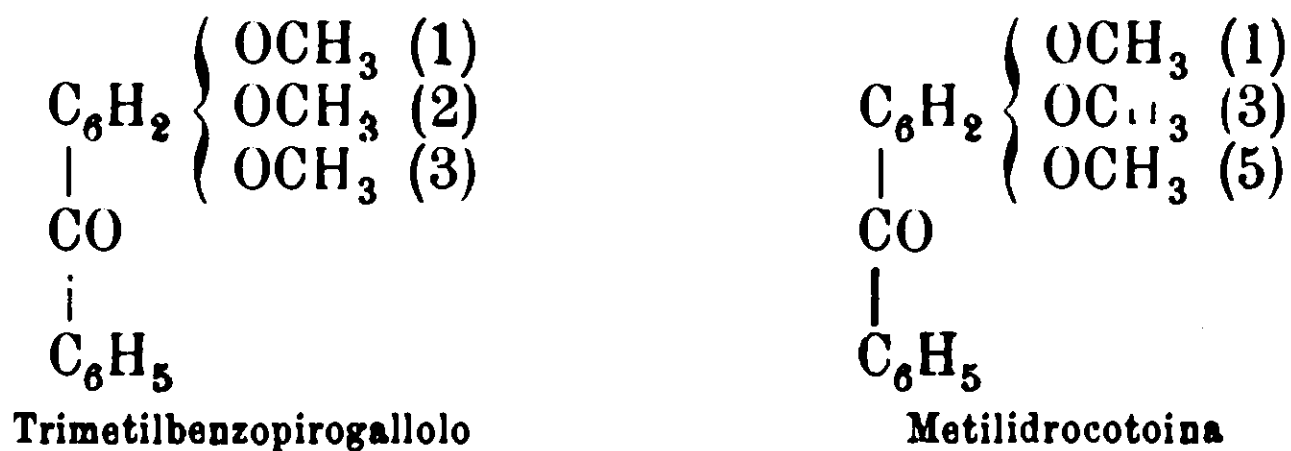
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$
OCH_3	34,05	34,19

Il corpo è quindi un isomero della metilidrocotoina, che si rinviene nelle corteccie di Coto, e che fu da Ciamician e Silber preparata non solo metilando la idrocotoina, ma anche per sintesi, condensando la trimetilfloroglucina col cloruro di benzoile.

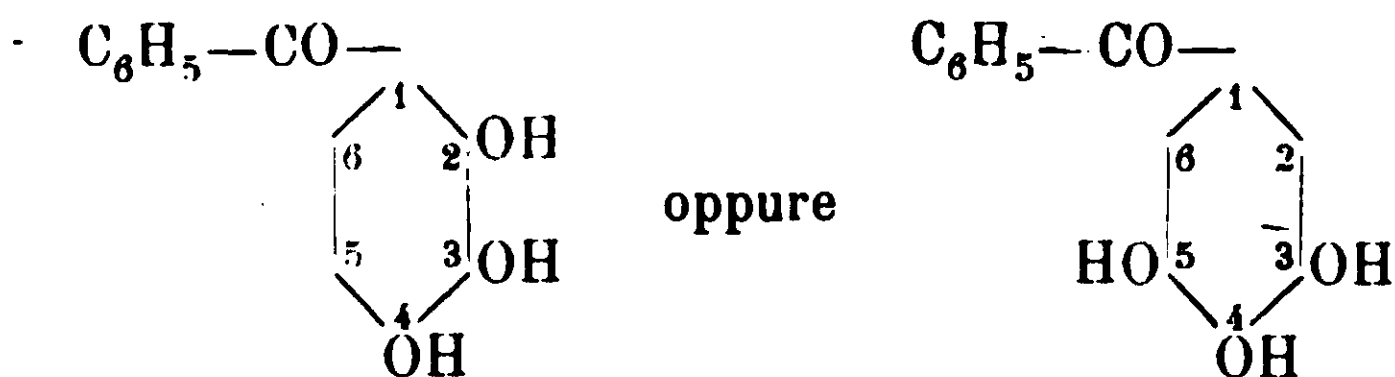
Al trimetilbenzopirogallolo spetterà una delle due formule di struttura seguenti :

```
C6H5—CO —                              C6H5—CO—
      /1\                                    /1\
     6   2—OCH3                             6   2
     |   |              oppure              |   |
     5   3—OCH3                    H3CO—5   3—OCH3
      \4/                                    \4/
       |                                      |
      OCH3                                   OCH3
```

La relazione fra il trimetilbenzopirogallolo e la metilidrocotoina (trimetilbenzofloroglucina) è espressa dalle seguenti formule :

```
      ( OCH3 (1)                 ( OCH3 (1)
C6H2  { OCH3 (2)           C6H2  { OCH3 (3)
 |    ( OCH3 (3)            |    ( OCH3 (5)
CO                         CO
 |                          |
C6H5                       C6H5
Trimetilbenzopirogallolo   Metilidrocotoina
```

1-2-3-Triossibenzofenone.

Nella determinazione degli ossimetili del dimetilbenzopirogallolo, dell'acetildimetilbenzopirogallolo e del trimetilbenzopirogallolo dell'acido jodidrico si separa per raffreddamento una stessa sostanza cristallina.

Per preparare questo composto io ho aggiunto ad 1 p. di dimetilbenzopirogallolo 12 p. di acido jodidrico, e ho fatto bollire il miscuglio nel palloncino dell'apparecchio di Zeisel, scaldando in bagno di olio ed in corrente di anidride carbonica, come quando si compie una determinazione di ossimetili. Dopo un'ora circa di riscaldamento tutto il corpo era passato in soluzione; fu messo il liquido in una bevuta e diluito con acqua. Per aggiunta dell'acqua il liquido s'intorbida, e depone per raffreddamento una sostanza cristallina, che fu raccolta, lavata con soluzione di anidride solforosa, poi seccata e cristallizzata dall'acqua. Da questo solvente si ottiene il corpo sotto forma di massa gialla, soffice, cristallina e di aspetto setaceo. La sostanza fonde a 138^0, ed è solubile negli alcali caustici con colorazione gialla; la sua soluzione acquosa, di colore giallo, dà con cloruro ferrico una colorazione nera, e riduce a freddo il nitrato di argento ammoniacale. Questo corpo non è altro che l' 1-2-3-triossibenzofenone di Graebe ed Eichengrün ([1]), al quale spetta una delle due formule di costituzione seguenti:

C_6H_5—CO— (anello benzenico: 1 = CO; 2 OH, 3 OH, 4 OH) oppure C_6H_5—CO— (anello benzenico: 1 = CO; 3 OH, 4 OH, 5 HO)

I citati autori prepararono questo composto per azione del tricloruro di benzoile sul pirogallolo in presenza di acqua calda. Un campione di triossibenzofenone, sulla cui identità ero sicuro, perchè inviato al laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna dallo stesso Graebe alcuni anni or sono, aveva tutti i caratteri del corpo da me ottenuti: lo stesso colore, lo stesso punto di fusione, lo stesso comportamento di fronte ai solventi, le stesse

([1]) Berichte XXIV, 968.

reazioni coll' idrossido sodico, col cloruro ferrico e col nitrato di argento ammoniacale. Questi caratteri mi sono parsi sufficienti per concludere che il corpo da me ottenuto non era altro che l'1-2-3-triossibenzofenone di Graebe ed Eichengrün.

Melfi. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico, marzo 1897.

Sull'analisi dell'Essenza di limone;

nota II di A. SOLDAINI ed E. BERTÈ.

Nel nostro lavoro preliminare (Sull'analisi dell'essenza di limone, Messina, Ottobre 1896 e Chemist And Druggist, 1896, London, Chemisches Central-Blatt) rilevammo le relazioni che passano fra le rotazioni di un'essenza *pura*, del suo distillato e del residuo della distillazione, e come la rotazione del distillato venisse notevolmente diminuita dalla presenza dell'essenza di trementina, ed anche nel caso della contemporanea presenza di essenza di portogallo. Rilevammo pure come fosse importante prendere ancora il grado di rotazione del residuo della distillazione: questa rotazione nel caso di un essenza pura è ordinariamente inferiore a quella diretta dell'essenza, mentre può divenire superiore nel caso di una falsificazione, con sola essenza di trementina e diviene sempre superiore nel caso di presenza di essenza di portogallo, o di un miscuglio di essenza di trementina e di portogallo.

Avendo allora pubblicato in fretta, tanto per prendere data, non ci preoccupammo del fatto ben noto, che le quantità dei componenti di qualunque prodotto naturale, possono variare per diverse circostanze, e che appunto nel caso dell'essenza in questione, queste oscillazioni *in natura* potevano assumere tale importanza, da doverne tener conto: infatti l'essenza di limone non è che un miscuglio più o meno intimo di varie *specie chimiche*, con rotazione di segno eguale ed anche contrario, variabile per alcune anche di grado. Perciò era logico dimandarsi se conveniva operare come avevamo fatto fino allora, raccogliendo da $^1/_3$ ai $^2/_3$ del

volume dell'essenza, o se piuttosto conveniva, come Schimmel stampava, raccoglierne solo $^1/_{10}$ di volume.

Nel suo Bericht (ottobre 1896 pag. 31) Schimmel dice, che distillando 10 cc. dei 50 di essenza, si ottiene un distillato che ha rotazione inferiore alla diretta: noi invece nell'osservazione fatta a pag. 5 della *Nota* sopra cennata, si distillava non 5 cc. come per errore fu stampato, ma 15 cc. dei 25, e perciò si constatava che la deviazione era superiore a quella diretta.

Ci parve allora di trovare un disaccordo con i risultati di Schimmel, ma fatte ulteriori ricerche, risultò che la discordanza in realtà non esisteva, perchè tanto Schimmel come noi eravamo sul vero, le differenze essendo conseguenza delle quantità diverse di distillato, come risulterà appunto dalle prove che verranno in seguito riportate. Del resto era naturale, data la probabile variabilità, sia pure in limiti ristretti, dei diversi componenti dell'essenza, non escluso quello di segno negativo (piume), che si dovessero riscontrare delle differenze di risultato, in condizioni non identiche.

Per le numerose ricerche fatte su essenze del 1896-97 risulta che, quando si distilli la metà del volume di un'essenza, ordinariamente il distillato ha una rotazione superiore (mai inferiore) a quella diretta dell'essenza, mentre per l'essenze in passato esaminate (1894-95) bastava, a ciò conseguire solamente $^1/_3$ circa del volume di essenza.

Per essenze dello stesso anno, forse di provenienza diversa, le differenze che allora si riscontravano, fra la rotazione del distillato e del residuo (distillando circa $^1/_3$) su un gran numero di quelle esaminate, variavano da 0, 30′ a 2°, 30′, ed eccezionalmente anche più, il che ci portava ad un più profondo esame della questione, tanto più che è risaputo, come le diverse frazioni di un'essenza di limone pura, presentano caratteri fisici ed organolettici alquanto differenti.

Sembrava che nel caso pratico, interessasse conoscere le rotazioni rispettive delle diverse frazioni, ricavate dalla distillazione di un'essenza *pura* di limone, e della stessa con aggiunta di essenza di trementina ecc., ciò che subito facemmo con due essenze avute nel Novembre 1896 dalla Fabbrica Santi De Pasquale e figli, cui rendiamo qui i nostri più sentiti ringraziamenti.

Ecco qui appresso i risultati:

Distillazione di 50 cc. di essenza a pressione ridotta.

Rotazione diretta	+ 61°,40′	
„ della 1.ª frazione distillata (10cc)	+ 60 ,30′	+ 62°,22′ (1.ª e 2.ª)
„ „ 2.ª „ (10cc)	+ 64 ,15′	
„ del residuo (30cc)	+ 61 ,40′	

Si vede come in questo caso il distillato, in quantità minore (20 cc.) della metà del volume dell'essenza, dava già una rotazione superiore a quella diretta.

Nelle due seguenti distillazioni, frazionammo ancora di più per renderci meglio conto della questione, ed ecco qui sotto i risultati:

Distillazione di 50 cc. di essenza m/m 110-120.

I. *Essenza pura.*

T. 16.°

	Rotazione diretta		+ 61°,20′
+ 60°,30′ (1.ª e 2.ª)	„ della 1.ª frazione distillata	+ 50°,30′	+ 62°,29′ (1.ª, 2.ª e 3.ª)
	„ „ 2.ª „	+ 62 ,40′	
+ 61 ,47′ (3.ª, 4.ª e residuo)	„ „ 3.ª „	+ 66 ,18′	
	„ „ 4.ª „	+ 68 ,22′	+ 59°,31′ (4.ª e residuo)
	„ del residuo	+ 50 ,40′	

II. *Essenza precedente aggiunta di 2 $_0/^0$ in volume di essenza di trementina.*

T. 16.°

	Rotazione diretta		+ 59°,48′
+ 57°,00′ (1.ª e 2.ª)	„ della 1.ª frazione distillata	+ 55°,00′	+ 59°,20′ (1.ª, 2.ª e 3.ª)
	„ „ 2.ª „	+ 59 ,00′	
+ 57 ,00′ (3.ª, 4.ª e residuo)	„ „ 3.ª „	+ 64 ,00′	
	„ „ 4.ª „	+ 69 ,40′	+ 60 ,10′ (4.ª e residuo)
	„ del residuo	+ 50 ,40′	

Si concludeva che qualora si fosse distillato metà volume di un'essenza *pura*, si sarebbe dovuto avere in tutti i casi delle differenze fra le tre rotazioni (diretta, del distillato, e del residuo). I risultati, distillando a metà 20 cc. di detta essenza *pura* e con l'aggiunta del 3 e del 5 % di trementina furono i seguenti:

	Essenza pura	*Essenza con trementina*	
		con 3 % volume	con 5 % volume
	T. 16.°	T. 16.°	T. 16.°
Rotazione diretta	+ 61°,12′		+ 56°,16′
„ del distillato	+ 61 ,12′		+ 53 ,12′
„ del residuo	+ 62 ,30′		+ 60 ,52′

Allo scopo di rendersi conto anche dell'influenza della pressione, abbiamo fatto la distillazione in condizioni differenti. Altra essenza quindi (20 cc.) della stessa fabbrica e della stessa epoca, ma di limoni di provenienza diversa fu distillata *pura*, e con aggiunta di trementina, a pressione ordinaria ed a pressione ridotta, con questi risultati:

A. *A pressione ordinaria.*

	Essenza pura	*Essenza con trementina*	
	T. 12.°	con 1 % volume	con 2 % volume
Rotazione diretta	+ 63°,10′	+ 62°,20′	+ 61°,20′
„ del distillato	+ 64 ,00′	+ 62 ,24′	+ 61 ,25′
„ del residuo	+ 61 ,16′	+ 61 ,16′	+ 61 ,16′

Ripetuta una 2.ª volta la prova, si ottenne:

	T. 12.°, 13		
Rotazione diretta	+ 63°,20′		+ 61°,20′
„ del distillato	+ 64 ,00′	non fatta	+ 61 ,00′
„ del residuo	+ 62 ,25′		+ 62 ,00′

B. *A pressione ridotta (20 m/m) a b. m.*

	Essenza pura T. 18.°	*Essenza con trementiua* con 1 % volume	con 2 % volume
Rotazione diretta	+ 63°,20′		+ 61°,20′
„ del distillato	+ 64 ,00′	non fatta	+ 61 ,00′
„ del residuo	+ 61 ,16′		+ 63 ,12′

Una pressione molto ridotta influisce dunque sui risultati.

Simili ricerche furono fatte con essenza pura di Contesse e Pistumina del Gennaio 1897, fatta con limoni scarti, con questi risultati:

Distillazione di 20 cc. di essenza a pressione ridotta m/m 20, ed a b. m., a circa metà volume

	Essenza pura T. 14.°	*Essenza pura*	*Essenza con 2 % volume di trementina*
Rotazione diretta	+ 60°,30′	+ 60°,30′	+ 58°,54′
„ del distillato	+ 61 ,00′(cc.11)	+ 62 ,24′(12cc.)	+ 58 ,35′
„ del residuo	+ 59 ,00′	+ 56 ,30′	+ 58 ,20′

Numerosi altri esempi portano alle stesse conclusioni.

A conferma di questi risultati portiamo qui alcune prove fatte con case commerciali di Messina nell'Ottobre 1896, che dimostrano ancora una volta la bontà del nostro metodo di analisi. Questi risultati furono ottenuti, distillando a pressione ridotta, campioni di essenze appositamente adulterate.

Campione N. 1.

Rotazione diretta	+ 62°,10′
„ del distillato	+ 55 ,00′
„ del residuo	+ 65 ,00′

Citral 5, 8 %.

Con una reazione qualitativa si riscontrava la presenza dell'essenza di arancio.

Conclusione. L'essenza del Camp. N. 1 contiene trementina ed arancio (estraneo) in quantità di circa 35 $^0/_0$, cioè:

Essenza limone	p. 65		
„ arancio	„ 20	}	*estraneo* 35 $^0/_0$
„ trementina	„ 10		

Campione N. 2.

Rotazione diretta	+ 59°,20′
„ del distillato	+ 52 ,30′
„ del residuo	+ 63 ,30′

Citral 6, 2 $^0/_0$.

Era presente l'essenza di arancio.

Conclusione. — L'essenza del campione N. 2 contiene trementina ed arancio (estraneo) in quantità di circa 30 $^0/_0$, cioè:

Essenza limone	p. 70		
„ arancio	„ 20	}	*estraneo* 30 $^0/_0$
„ trementina	„ 10		

Campione N. 3.

Rotazione diretta	+ 59°,20′
„ del distillato	+ 52 ,25′
„ del residuo	+ 64 ,30′

Citral 4 $^0/_0$.

Era assente l'essenza di arancio. La colorazione era sospetta e la rotazione diretta fu presa dopo decolorata.

Conclusione. — L'essenza del Camp. N. 3 è colorata artificialmente contiene trementina e limonene (estraneo) in quantità di circa 50 $^0/_0$, cioè:

Essenza limone	p. 50	
„ arancio	„ 5	*estraneo* 20 %
„ limonene	„ 45	

Ecco qui sotto di confronto i componenti adoperati secondo le dichiarazioni del mittente dei campioni analizzati, ed i componenti trovati.

Componenti adoprati			*Componenti trovati*	
Campione N. 1.				
Essenza limone	p. 80		p. 65	
„ trementina	„ 5	*estraneo* 20 %	„ 10	*estraneo* 35 %
„ arancio	„ 15		„ 25	
Campione N. 2.				
Essenza limone	p. 70		p. 70	
„ trementina	„ 10	*estraneo* 30 %	„ 10	*estraneo* 30 %
„ arancio	„ 20		„ 20	
Campione N. 3.				
Essenza limone	p. 40		p. 50	
„ trementina	„ 5	*estraneo* 50 %	„ 5	*estraneo* 60 %
„ limonene	„ 55		„ 45	
Campione N. 4.				
Essenza di limone pura			Essenza pura	

Il lettore non si spaventi della differenza grande fra il trovato ed il calcolato del campione N. 1, nè si meravigli della esattezza di risultato del N. 2, perchè come ben si comprende, sono ambedue conseguenze naturali di un metodo, che non può avere dei

punti fissi di partenza (citral e rotazioni troppo variabili nell'essenze che sono oggetto di queste ricerche).

Nel caso del campione N. 3 la presenza del limonene, viene dedotta per la esclusione dell'arancio, pel basso contenuto di citral, e per la rotazione elevata del residuo della distillazione.— Noi possiamo aggiungere che anche *in casi più imbarazzanti*, appositamente preparati, il metodo ha riconosciuta sempre la falsificazione, soltanto ha errato talvolta nella quantità esatta dei diversi estranei impiegati. Difficilmente potrà errare riguardo alla natura dei componenti... il miscuglio, quando si tenga esatto conto dell'insieme dei risultati ottenuti, apprezzandoli secondo le nozioni generali della chimica: quando tutti concorderanno fra loro si avrà certamente fra mano un'essenza pura.

Riguardo al Citral, che interessa per la valutazione dell'estraneo, bisogna per ora contentarci di determinarlo approssimativamente; ma quando anche si avesse un metodo esatto, non potrebbe mai, data la sua variabilità in natura, essere solà base dell'analisi di *un metodo analitico*, e non è che un'esagerazione l' importanza che gli si volle dare: la questione che interessa di più è di riconoscere, lo ripetiamo ancora una volta, la presenza dell'estraneo e di indicarne *approssimativamente* la quantità, al che in non pochi casi, può servire forse più la pratica che la determinazione quantitativa del Citral. — Quando poi è nota una dimostrazione così evidente come quella data da Schimmel, sull' appoggio di fatti indiscutibili, su queste fantastiche determinazioni di Citral ([1]), ci sembra che una buona dose di ingenuità debbano avere coloro, che basano su detta determinazione non diremo una conclusione qualsiasi sulla purezza o meno di un'essenza, ma una fede così cieca.

E poi, la quantità di Citral ha molta importanza, solo quando

([1]) Essendosi molti preoccupati di questo scritto di Schimmel (Bericht Aprii 1896 pag. 28 e 29) non crediamo inopportuno dire che, senza entrare nel metodo della grave asserzione dello Schimmel, anche a noi che ci siamo occupati del Citral, sembrava strano come i chimici inglesi accennati cui allude Schimmel, potessero determinave cosi esattamente il Citral (fino alla 2.ª cifra decimale) e si capiva che, ciò essendo, i loro nomi, data l'importanza del rendimento massimo di Citral e delle sue applicazioni, si fossero resi quasi mondiali, ed i loro risultati quasi Vangelo. Quanto questa fama fosse usurpata. lo dimostrano le prove fatte da Schimmel.

si voglia adoperare l'essenza per l'estrazione del Citral stesso, mentre il profumo dell'essenza, non è dovuto esclusivamente al Citral ma anche a tutte le altre sostanze che vi sono assieme, tanto più che l'essenze di più grato profumo, che si raccolgono dai frutti non perfettamente maturi (Novembre) sono relativamente più povere di Citral, mentre quelle di profumo meno gradevole, che sono fornite dai frutti troppo maturi, contengono una maggiore quantità di detta aldeide.

Concludendo, siamo di parere che per giudicare con sicurezza della purezza di un'essenza di limone, occorre il metodo della distillazione frazionata d'accordo con la determinazione della rotazione delle frazioni separate, e quando si voglia sapere *approssimativamente* la quantità di *estraneo* occorre anche la determinazione del Citral. Gli altri casi, in cui può occorrere quest'ultima determinazione, oltre a quello accennato, sarebbero quando l'essenza debba servire per l'estrazione del Citral, o quando non tenendo troppo conto dell'aroma fresco o gradevole, si ha più di mira *la intensità adorante.*

Un'essenza di limone si dichiarerà *pura*, quando la metà del suo volume distillato avrà una rotazione alquanto superiore (mai inferiore) ed il suo residuo una rotazione eguale od inferiore (mai superiore) a quella diretta dell'essenza, il che porta, per dirlo in altre parole, una differenza in più almeno di 0^{0}, 30′ pel distillato sul residuo della distillazione. La scomparsa di quella differenza indicherà la presenza di essenza di trementina (circa 2 $^{0}/_{0}$) e il divenire negativa accerterà la presenza di più di 2 $^{0}/_{0}$ di trementina. Nella conclusione dell'analisi si dovrebbe dire nel 1.° caso " essenza sospetta " che s'intende sarebbe commerciabile come essenza ordinaria di cui non si garentisce la purezza nel senso chimico o nel 2.° caso si dovrebbe procedere alla valutazione del Citral (con metodo da scegliersi e stabilirsi come accettato dappertutto di comune accordo) per dedurne approssimativamente la quantità di *estraneo*, accennando ancora, quando è possibile, la natura del medesimo, che può influire sul prezzo dell'essenza. La rotazione più elevata nel residuo della distillazione indicherà la presenza dell'arancio o di limonene, che verrà confermata dalla variazione qnalitativa pel primo e dalla bassa percentuale di Citral, tanto più bassa quando si tratti del secondo, i quali dati

coordinati con altre eventuali ricerche faranno decidere, nel maggior numero de' casi, se trattasi di arancio o di limonene: si terrà anche conto del colore, odore ecc. dell'essenza.

Attualmente tutto ciò che esce da questi limiti non è che ciarlataneria, ed è ridicolo che si seguiti a dimandare con insistenza la percentuale di Citral, senza volersi fare la ragione che un'essenza ne sia ricca o povera, può essere egualmente pura o falsificata. Soltanto, lo ripetiamo, la distillazione frazionata, continuata a tutto un insieme di ricerche, può dare la convinzione sicura della purezza di un'essenza.

Quanto all'osservazione che ci venne fatta nella " The Chemist and Druggist, London Ianuary 2 1897 " nel riportare il nostro precedente lavoro, ci permettiamo osservare che l'esempio citato dell'aggiunta " di acqua al vino " come identico all' aggiunta di limonene ad una essenza non regge, per la semplice ragione che l'acqua nel primo caso non fa che attenuare le singole proprietà dei componenti attivi del miscuglio senza apportarvi niente di buono del suo, mentre il limonene vi apporta le sue salienti proprietà, che compensano in parte la diminuzione del Citral: sarebbe come dire che è indifferente aggiungere acqua od alcool ad un vino.

Con questo crediamo esaurito l'argomento, perchè l'analisi ridotta a questi termini è più che sufficiente per le contrattazioni commerciali e non resta che di augurarci, considerando la questione sott'altro punto di vista, che venga presto trovato *un metodo esatto* di determinazione quantitativa del Citral.

Messina 1897.

Stereoisomeri degli acidi Fenilnitrocinnamici (Fen-2-nitrofen-1-propenilacidi)

di MARUSSIA BAKUNIN.

(*Giunta il 15 maggio 1897*).

Le nozioni storiche sugli stereo-isomeri derivanti dal differente riordinamento dei varii gruppi intorno ad atomi di carbonio, scam-

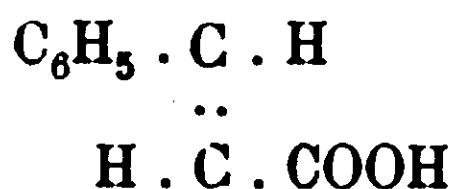
bianti tra loro doppia valenza, sono relativamente deficienti, perchè scarso è il numero di quelli conosciuti. Perciò lo studio preciso delle proprietà di questi ultimi e la preparazione di altri, che teoricamente numerosissimi debbono ammettersi, ma non ancora ottenuti, è di grande interesse, anche per permettere di stabilire con sicurezza il rapporto che passa tra i composti simili della serie oleica e della aromatica, le cui isomerie sono state tutte spiegate dando a quelli, come a questi una comune formola fondamentale di struttura.

La speranza di recare un contributo di nuovi elementi e l'intento di ricercare le reazioni caratteristiche, che debbono essere comuni agli isomeri della stessa serie, se giusta è l'interpetrazione a loro data, mi ha indotto a completare da un lato le ricerche già iniziate e tentare dall'altro la preparazione di nuovi composti su questo tipo.

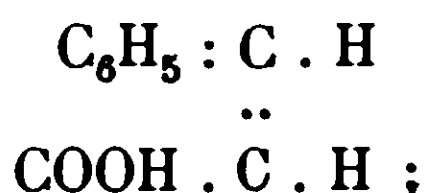
Ricorderò brevemente quanto ho detto nella precedente memoria [1], cioè che nella sintesi degli acidi fenilnitrocinnamici dalle aldeidi nitrobenzoiche, alfatoluato sodico ed anidride acetica, oltre i tre acidi normali, orto, meta e para, si trovano sopratutto nelle porzioni più solubili (estratto acetico, acque madri delle soluzioni sia dei sali, sia degli acidi) in piccola quantità sostanze di composizione analoga agli acidi fenilnitrocinnamici, con punti di fusione differenti, diversamente cristallizzate; differenze ed analogie, che si riscontrano egualmente nei rispettivi sali ed eteri.

Per una serie di considerazioni, riportate nella memoria precedente e che perciò credo inutile citare, ho potuto concludere per la stereo-isomeria di questi prodotti, che analogamente agli acidi cinnamici, furono detti isomeri ordinarii gli uni, alloisomeri gli altri.

L'acido cinnamico ordinario ha per tipo di struttura quello rappresentato dalla formula pianosimmetrica:

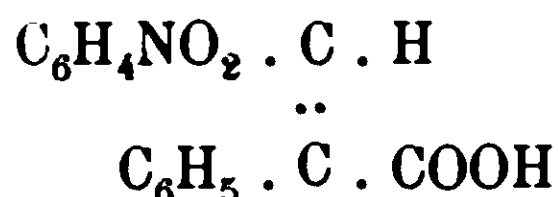
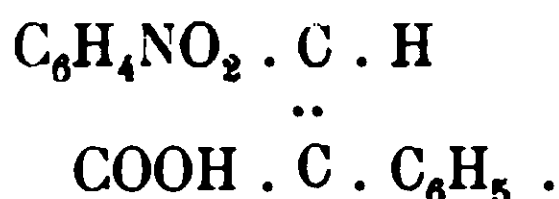
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, C \,.\, H \\ \quad\;\; \colon \\ \quad H \,.\, C \,.\, COOH \end{array}$$

(1) Gazz. chim., 1895, I, p. 137.

l'allo dalla assialesimmetrica:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 : C \,.\, H \\ \cdot\cdot \\ COOH \,.\, C \,.\, H \,; \end{array}$$

I fenilnitrocinnamici considerati quali prodotti di sostituzione dell'acido cinnamico stesso avranno per l'acido ordinario la formula:

$$\begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \,.\, C \,.\, H \\ \cdot\cdot \\ C_6H_5 \,.\, C \,.\, COOH \end{array}$$

per l'allo:

$$\begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \,.\, C \,.\, H \\ \cdot\cdot \\ COOH \,.\, C \,.\, C_6H_5 \,. \end{array}$$

Ora colla nuova nomenclatura mentre il cinnamico ordinario è ritenuto per trans e l'allocinnamico per cis; i fenilnitrocinnamici colle formule, da me loro assegnate, dovrebbero invece essere considerati come cis l'ordinario e come trans l'allo, trovandosi le catene carboniche più lunghe dal medesimo lato (caratteristica dei cis) proprio nell'isomero ordinario (1).

Per questo credo, per ora, più opportuno usare la denominazione di acido ordinario ed acido allo per evitare ogni confusione e fare più chiaramente spiccare il rapporto tra questi nuovi acidi ed i cinnamici dai quali si considerano derivati; riserbandomi in seguito di ritornare sulla loro denominazione.

Si sono ritenuti per isomeri ordinarii l'orto f. a 195°, il meta f. a 181°, il para f. a 214°, per allo-isomeri l'orto f. a 147°, il meta a 19[illegible]°, il para f. a 143°. Ma se la maggiore solubilità di questi ultimi, la minima quantità nella quale si formano, talvolta addirittura sconfortante, la conseguente penosa purificazione, difficilissimo essendo l'isolamento di essi dai miscugli, nei quali si trovano

(1) Potrebbe peraltro spettare veramente agli allofenilnitrocinnamici la formula cis e le catene più lunghe dal medesimo lato avrebbero il medesimo ufficio degli idrogeni dell'acido cinnamico, rendendo il composto, per così dire, meno equilibrato: ma solo la formazione loro da un prodotto con atomi di carbonio a tre legami, potrà decidere il dubbio.

rispettivamente col loro isomero, sono tutte ragioni che ci inducono a classificarli volentieri quali allo-isomeri per analogia di questi comportamenti con quelli dell'acido allocinnamico, allofurfuracrilico, allocinnamilacetico ecc.; tuttavia non possono dirsi ragioni tali da escludere la possibilità di un errore; occorreva precisarne la struttura ed ecco quanto ho prima cercato di stabilire.

Azione della luce.

Ciò che caratterizza gli allo-isomeri è l'accentuata proprietà che essi hanno di trasformarsi negli isomeri ordinarii, proprietà che è poi principale causa della difficoltà della loro preparazione. Questa trasformazione assai facile negli acidi cinnamici, non è neppure difficile nella coppia dei furfuracrilici, cinnamilacetici, metilcinnamici ecc. ed avviene per azione del calore, o della luce anche diffusa, meglio se diretta, e meglio ancora se in presenza di iodio, che avrebbe qui un'influenza, che si avvicina a quella che il iodio stesso esercita nella nota trasformazione del fosforo. In questo caso si addizionerebbe al composto non saturo, scindendo così il doppio legame e rendendo possibile il movimento dell'atomo di carbonio, che assunta la posizione di equilibrio più stabile, rappresentata dall'isomero ordinario, si libererebbe dal iodio e si convertirebbe di nuovo nel composto non saturo.

Si capisce perciò quanto m'interessasse constatare questa proprietà negli acidi fenilnitrocinnamici. Ma pare che la presenza di gruppi più complessi debba contribuire alla stabilità degli alloisomeri e come è maggiore nei furfuracrilici, cinnamilacetici ed in altri rispetto i cinnamici, così qui sarebbe ancora superiore a tutti questi.

Infatti nè la luce diffusa, nè l'ebollizione con iodio, nè la proiezione del iodio nella sostanza fusa, hanno dato risultato alcuno. Solo esponendo alla luce solare diretta nel mese di luglio una soluzione dell'isomero para f. a 143° si ebbe già dopo il primo giorno una parziale trasformazione e dopo alcuni giorni questa era completa e l'acido fondeva a 214°.

Questo isomero si comporta sotto l'azione solare in egual maniera sia se in semplice soluzione alcoolica, sia se in presenza di iodio e carbone. In quest'ultimo caso l'acido che si ottiene è assai più scolorato.

Per l'orto la tenue quantità della quale disponevo non permise che un saggio con iodio dell'isomero f. a. 147°, ma non ebbi i risultati che mi attendevo.

Pel meta poi si ha un comportamento diverso. Il iodio pare ostacoli, più che facilitare la trasformazione.

Fatto sta che esponendo alla luce solare in tubi da saggio soluzioni dell' isomero f. a 195° con iodio, soluzioni con carbone e soluzioni senz'altro corpo in ottobre, lasciati un mese al sole ed altrettanto tempo in camera, perchè lentamente si evaporassero, dalla soluzione con iodio si separava l'isomero non modificato, da quella con carbone frammisti all'isomero non modificato numerosi e bei cristalli dell'acido f. a 181° ed infine dalla soluzione a solo, si ebbe anche la formazione di questi cristalli, ma pare la reazione avvenga meno bene che nel caso precedente, i cristalli sono in minor numero, e si ha fino dai primi giorni di esposizione al sole una rilevante colorazione bruniccia ed assieme ai cristalli sulle pareti del tubo il deposito di acido più o meno bruno, quasi parzialmente resinificato.

Ma la soluzione in presenza di carbone non si modifica se allo scuro. La trasformazione dunque avviene, ma con una certa difficoltà; avviene per esclusiva azione luminosa e non il iodio, ma il carbone contribuisce a migliorare le condizioni nelle quali la reazione avviene, forse impedendo la formazione della materia bruniccia, forse intervenendo meccanicamente in qualche modo nell'atto della cristallizzazione, non saprei invero io stessa dirlo. È da escludersi il dubbio, che più che una trasformazione, fosse una separazione dei due isomeri da un miscuglio di essi, reso possibile dalla lentezza della evaporazione e ciò sia pel punto di fusione buono dell'acido primitivo, che si modifica assolutamente nel residuo dopo l' esposizione ai raggi luminosi, sia per la rilevante quantità dell'isomero f. a 181° che si forma, sia perchè partendo da medesime soluzioni lasciate a loro stesse il medesime tempo, evaporate nel medesimo modo, non dettero cristallini nè al buio con carbone nè al sole con iodio.

La luce di Auer si è mostrata inefficace, almeno pel tempo, nel quale l'ho fatta agire (15 giorni).

Sono in corso esperienze con raggi X.

Per controllo si è operato sui tre isomeri ordinarii, esponendoli alla luce di Auer ed alla solare.

Alla luce di Auer non ho nulla osservato di notevole, e nulla di notevole, almeno sin'ora, sia per l'orto sia pel para ordinario esposti al sole.

Pel meta invece si ha un fatto caratteristico. Esso si trasforma parzialmente nell'altro isomero f. a 195°-6°; e la trasformazione pare avvenga nelle identiche condizioni, nelle quali l'isomero f. a 195° si muta nell'altro f. a 181°. Infatti col iodio poco o nulla si ha di variato, invece sia la soluzione alcoolica a solo, e meglio con carbone lasciano separare dell'acido f. verso 195° acido bianchissimo se in presenza di carbone, colorato in bruno senza di esso. Però tanto in questo, che nel caso precedente, partendo cioè da acido f. a 181° la trasformazione è sempre parziale ed in ultimo si ha una mescolanza dei due acidi, meccanicamente separabile.

Questo fatto farebbe pensare ad un'influenza speciale dovuta alla posizione meta, tale da concorrere ad un determinato equilibrio nell'intera molecola, e rendere così possibile la vicendevole trasformazione dei due isomeri. Peraltro sono noti isomeri con carbone a doppio legame che si trasformano vicendevolmente l'uno nell'altro.

Continuerò i miei studii per stabilire con precisione questo fatto e vedere se si verifica in qualche modo per l'orto, per definire bene l'azione del carbone e così constatare peresempio, se sostanze che casualmente trovansi col carbone stesso, sono causa del suo comportamento speciale in questo caso; per definire egualmente l'azione del iodio e spiegarmi, perchè esso che tanto bene agisce nelle trasformazioni degli acidi cinnamici, furfuracrilici, cinnamilacetici e certo non nuoce affatto nel f. paranitrocinnamico stesso, si è mostrato poi tanto poco proficuo nel m. f. a 195° e nell'o. fondente a 147° ed infine intendo ricercare a quale parte dello spettro è dovuta questa speciale azione chimica sui varii isomeri.

Comportamento dei varii isomeri rispetto l'anilina.

Negli acidi cinnamici ed allocinnamici vi è una differenza nell'affinità di ciascuno di essi per l'anilina, mentre il primo non vi si combina, il secondo vi si combina anche a freddo. Quasi analogamente si comportano questi f. nitroisomeri, gli uni quelli ritenuti quali isomeri ordinarii, trattati con anilina sia a freddo, sia a caldo bollendo per tempo diverso le soluzioni alcooliche e partendo

da quantità differenti, o non variano per nulla come il para, o solo mostrano un peggioramento nel punto di fusione, che farebbe supporre la formazione di piccolissime quantità di sale.

Gli altri invece, gli alloisomeri si combinano coll'anilina con grande facilità e danno con essa composti ben determinati.

Peraltro il comportamento meno netto del meta e dell'orto ordinario, sopratutto se in appresso potessi constatare rispetto all'azione luminosa un fatto analogo a quello che si osserva nel meta ordinario f. 181°, nell'orto f. a 195°, potrebbe dare maggior valore all'ipotesi da me fatta sulla possibile influenza dei gruppi laterali, posti in posizione meta ed orto nel nucleo benzinico, sull'equilibrio della molecola.

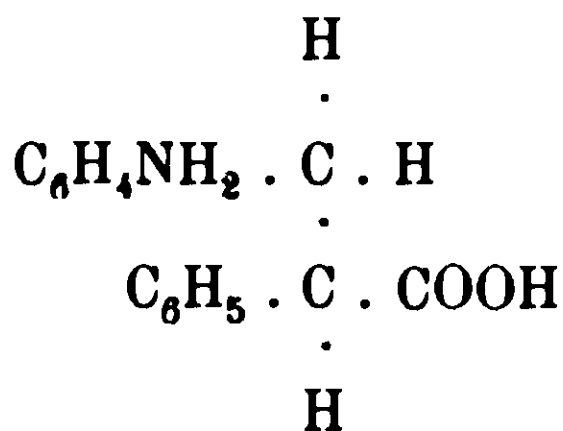
Intanto, a mio parere, la reazione coll'anilina potrà forse essere generalizzata ai composti di analoga struttura e servire per caratterizzare i così detti allo-isomeri.

Infatti avendo intrapreso la preparazione di acidi fenilcinnamico e nitrocinnamici, allo scopo di ottenerne gli stereo-isomeri, ho potuto constatare l'inerzia dell'anilina sugli acidi ordinarii conosciuti e con tutta probabilità. come si vedrà in seguito, l'affinità dell'allofenilcinnamico per essa anilina.

L'idrogenazione degli isomeri ha confermato quanto la teoria prevedeva per le due formolo.

Per riduzione gli acidi ordinarii e gli allo danno eguali prodotti. Data infatti la rottura del doppio legame, i due atomi di carbonio si trovano nella condizione ammessa dal Wislicenns, nella quale tra le varie posizioni ve n'è una di equilibrio, che è quella che eligono i due atomi di carbonio tra loro congiunti e probabilmente le posizioni più stabili contribuiscono alla tenacia, colla quale gli atomi di tutto il composto sono legati tra loro, le sostituzioni riuscirebbero perciò più difficili. È questa forse la ragione per la quale analogamente agli acidi ordinarii questi prodotti d'idrogenazione, rifuggono dal combinarsi coll'anilina, come l'esperienza mi ha mostrato e questo per quanto variassi le condizioni perchè le combinazioni avvenissero: come a me interessava, per ricercare se i composti coll'anilina di questi amidoacidi pre-

sentano isomeri ottici, che teoricamente debbono ammettersi, per la presenza di un atomo di carbonio assimmetrico nella loro molecola:

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot \\ C_6H_4NH_2 \,.\, C \,.\, H \\ \cdot \\ C_6H_5 \,.\, C \,.\, COOH \\ \cdot \\ H \end{array}$$

Da quanto ho detto risulta chiaramente che questi composti sono veramente degli stereoisomeri, giacchè danno a coppia, almeno i meta ed i para, un medesimo amidoderivato e gli acidi fondenti l'o. 147°, il m. 195°, il p. 143° sono appartenenti ad una medesima serie giacchè tutti e tre si combinano coll'anilina, e sia per questa proprietà, sia per la trasformazione di due di essi nell'altro rispettivo isomero possono senza alcun dubbio essere ritenuti per alloisomeri.

Parte Speciale.

Sali di anilina — $C_{15}H_{11}NO_4 \,.\, C_6H_5NH_2$.

Allofenilortonitrocinnammato di anilina. — Alcuni prismetti dell'acido allo f. 147°-8° furono bolliti con alcool ed anilina. Per evaporazione dell'alcool si ebbero dei fini cristallini aghiformi gialli fondenti 133°. Non si potettero analizzare perchè in troppa piccola quantità.

Allofenilmetanitrocinnammato di anilina. — Tre grammi del allo f. a 195°-6° furono bolliti con un grammo di anilina per un'ora. Si separò una sostanza cristallizzata in belle laminucce splendenti paglino f. 160-62°. Ricristallizzatele divennero di un giallo anche più sbiadito e fondevano 161-62°. L'acido che se ne ricavò fondeva prima di cristallizzarlo dall'alcool a 193-40° e dopo a 195-196°.

L'analisi ha dato questi risultati:

Per gr. 0,2345 di sostanza gr. 0,1072 di H_2O e gr. 0,5994 di CO_2.

Da gr. 0,5202 della medesima porzione:

$$V \frac{756}{23^0,5} \text{ cc. } 36,7 = V \frac{760}{0^0} \text{ cc. } 32,68 .$$

E per cento:

H 5,07 C 69,71 N 7,90

Per $C_{15}H_{11}NO_4C_6H_5NH_2$:

H 4,79 C 69,67 N 7,71

Il sale di anilina fu anche usato per la purificazione dell'acido, dà risultati mediocri, ma non disprezzabili, più che per la quantità di sostanza pura, per la qualità di essa, essendo possibile il doppio controllo sul p. di f. del sale e dell'acido. L'alcool metilico e l'etilico servirono egualmente bene, in genere il sale che si forma è meno solubile dell'acido ordinario, che, trovandosi nei miscugli, rimane poi immodificato nelle acque madri.

Allofenilparanitrocinnammato di anilina. — L'isomero del para f. a 143° se anidro a 95-105° se idrato, chiamato sost. gialla per il suo colore, più che gli altri isomeri ha per l'anilina una affinità grandissima. Infatti vi si combina a freddo, e nell'aggiungere l'anilina in una soluzione di esso, si rapprende questa in una massa giallo-canaria, dovuta appunto alla formazione del sale meno solubile dell'acido. Si partì da quattro grammi di acido f. tra 100° e 140°, e lo si addizionò con anilina facendolo tuttavia bollire un poco per essere più sicuri della totale trasformazione. Il primo deposito f. a 167-68° e tale p. di f. si conservò anche dopo averlo ricristallizzato, gli altri fondenti a 156-60° e 160-200° mostravano la presenza di un po' di acido para ordinario.

Il sale cristallizza in aghetti setosi, giallo canario, è solubile in acqua, in cloroformio, in benzina, in alcool più a caldo che a freddo, solubilissimo a c. e a f. in acetone, etere acetico, alcool metilico, toluene, poco in etere di petrolio e poco in etere ordinario.

Per analisi:

Da gr. 0,2818 di sale, gr. 0,1270 di acqua e gr. 0,7202 di CO_2.

Da gr. 0,2475 della medesima porzione:

$$\sqrt{\frac{759}{23,5}}\ \text{cc. } 17,8 = \sqrt{\frac{760}{0^0}}\ \text{cc. } 25,91$$

E per cento:

H 5,00 C 69,70 N 8,06

Anche questo sale fu usato e con maggiore profitto per la purificazione dell'acido, tenuto conto della sua solubilità in acqua, e della insolubilità del para ordinario, che trovandosi nel miscuglio rimane non modificato dal trattamento anilico.

Il punto di fusione del sale anilinico ben determinato facilita il compito, non andandosi incontro all' inconveniente che presenta l'acido, di addizionare cioè i solventi, i quali ne modificano il punto di fusione e questo è mutabile anche pel medesimo solvente, appunto perchè, rappresentando per così dire la fusione nel solvente di cristallizzazione, avviene piuttosto lentamente e gradatamente e varia in una medesima porzione, se il calore prima di disaggregarlo agisce su di esso eliminando una parte del solvente stesso. Per esser certi quindi che le variazioni del p. di fusione non dipendano da impurità, occorrerebbe ogni volta disseccare l'acido, ed è appunto questa operazione invero noiosa, la quale ci viene risparmiata dalla purificazione col sale di anilina.

Tutti e due i sali bruciano assai difficilmente, tanto che occorre sempre una corrente di ossigeno piuttosto prolungata.

Dei tre isomeri ordinari, l' orto ed il meta non si combinano quasi affatto coll' anilina. Per ambedue si è osservato, dopo una ebollizione più o meno prolungata coll'anilina. che per la massima part della sostanza il punto di fusione non cambia e solo nei residui delle acque madri si hanno miscugli in quantità piccole, i quali fondono tra 90° e 145° per l' orto, tra 90–175° pel meta, punti di fusione che ritornano ad essere quelli degli acidi primitivi, quando si precipitano dalle loro soluzioni ammoniacali con HCl.

Evidentemente si formano quindi tracce di sale d'anilina.

Pel para poi l'inerzia rispetto l'anilina è tanto grande, quanto grande l'affinità che per essa mostra l'isomero. Così che non ho ritrovato nell' acido, sottoposto all' azione dell' anilina in diverse condizioni, neppure le lievi modificazioni parziali del punto di fusione, come già negli altri due isomeri.

Sali di paratoluidina $C_{15}H_{11}NO_4 . C_6H_4CH_3NH_2$

La paratoluidina non si combina coi tre isomeri ordinarii, salvo un lieve deterioramento nel punto di fusione del meta e del orto, si combina invece benissimo cogli alloisomeri.

Allofenilortonitrocinnamato di paratoluidina. — Un piccolo saggio dell'acido f. 147 bollito con parotoluidina lasciò depositare per evaporazione spontanea una sost. cristallizzata in aghetti paglini. La tenue quantità del prodotto, e la sua grande solubilità non ne permisero la purificazione ed il punto di fusione potette solo approssimativamente determinarsi fonde attorno 105°.

Allofenilmetanitrocinnamato di paratoluidina. — La soluzione alcoolina dell'acido f. 195° riscaldato con p. toluidina vi si combina e per raffreddamento si separa il sale in laminucce sottili pagline f. a 143°-44°. Analizzatolo dopo purificazione si ebbe:

Da gr. 0,2254 di sale $\sqrt{\frac{761,4}{23^0}}$ OC 15 $= \sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cc. 13.4

e per cento:

$$N = 7,45.$$

La teoria per $C_{15}H_{11}NO_4C_6H_4CH_3NH_2$ $N = 7,18$.

Allofenilparanitrocinnamato di p. toluidina. — Anche colla paratoluidina la sostanza gialla si combina con grande energia già a freddo e la soluzione dell'acido, per addizione della p. toluidina, si rapprende in una massa solida, gialla-paglina, che ricristallizzata sempre dall'alcool si separa in aghetti setosi f. 181-82°.

Da gr. 0,2801 di sale $\sqrt{\frac{761,2}{25^0}}$ cc. 18,2 $= \sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cc. 16,09;

e per cento:

$$N\ 7,21$$

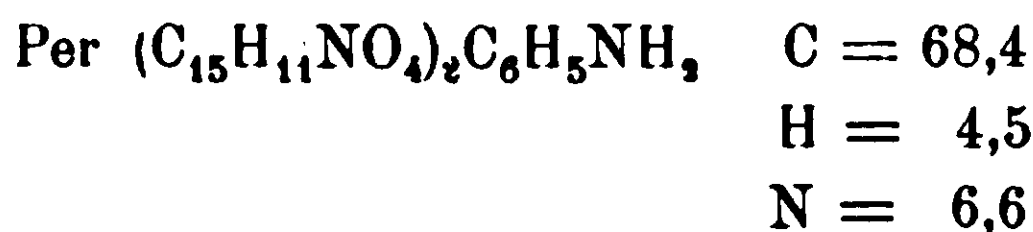
Per i composti analoghi dell'acido cinnamico furono dal Liebermann [1] assegnate delle formule diverse $(C_9H_8O_2)_2$ C_6H_7N, e $(C_9H_8O_2)_2$ C_7H_9N fondandosi per la determinazione di queste formule sui dati analitici dell'azoto; quelli del C e del H sarebbero anzi più esatti se paragonati alla percentuale teoretica del C e del H nella formula più semplice $C_9H_8O_2C_6H_7N$.

Nel caso mio per i sali d'anilina e di paratoluidina la percentuale di azoto corrisponde alla formula più semplice e di più per i primi le determinazioni fatte del C e del H si allontanano assai

[1] Ber. XXIII, 2515 e XXIV, 1106.

sensibilmente dalla quantità teoritica, che richiederebbero le formule più complicate. Infatti:

Per $(C_{15}H_{11}NO_4)_2C_6H_5NH_2$ $C = 68,4$
$H = 4,5$
$N = 6,6$

Per $(C_{15}H_{11}NO_4)_2C_6H_4CH_3NH_2$ $N = 6,5$

L'abituale comportamento di questi derivati giustifica la composizione più semplice; è probabile per ciò, che anche i composti analoghi dell'acido allocinnamico, abbiano un' analoga formula ed i dati dell'azoto in difetto, rispetto quelli che la formula più semplice richiederebbe, sarebbero da ascriversi a cause secondarie.

Sali baritici — $C_{15}H_{10}NO_4Ba \cdot nH_2O$.

Per i sali baritici oltre a quanto è stato precedentemente pubblicato non ho da aggiungere che poche osservazioni sul sale baritico dell'allometa f. 195–196°.

Essendo rimasta in dubbio sulla reale costituzione di questo sale, perchè temevo l'acido isomero fosse ancora mischiato coll'ordinario, l'ho ripreparato partendo da una porzione fondente a 195–196°, ricavata dall'etere metilico puro. Un primo deposito era setoso fatto da ciuffetti di aghi giallo–canario, poco splendenti. Separatolo ed evaporate le acque madri, si ebbe dapprima un sale simile al precedente, sul quale come secondo strato, il giorno dopo, si erano depositati dei cristalli prismatici splendenti trasparenti, tanto che si credette opportuno ridisciogliere tutto e raccogliere separatamente i due strati, come si andavano formando. Infine per una nuova evaporazione delle acque madri, si ebbe ancora la separazione dei grossi cristalli.

Tutti e due i sali si separano per raffreddamento.

I grossi cristalli analizzati hanno dato risultati analoghi a quelli riportati nella precedente preparazione:

Da gr. 0,3686 di sale gr. 0,0401 di perdita in peso a 180° e gr. 0,1106 di $BaSO_4$

Da gr. 0,2962 di sale gr. 0,0311 di differenza a 180° e gr. 0,0911 di $BaSO_4$.

Da gr. 0,3733 gr. 0,0392 di differenza in peso a 140°.

E per cento:

				La teoria per 4 $^1/_2$ H_2O
H_2O	10,87	10,49	10,50	10,74
Ba idrato	17,64	18,09	—	18,16
Ba anidro	19,79	20,20	—	20,35

Il sale setoso che come ho detto si deposita più rapidamente e dalle soluzioni più concentrate, ha dato sempre la percentuale di bario troppo bassa.

I. Da gr. 0,1245 di sale gr. 0,0100 di perdita in peso a 140° e gr. 0,0373 di $BaSO_4$;

II. Da gr. 0,1299 della medesima porzione gr. 0,0094 di perdita in peso a 140° e gr. 0,0387 di $BaSO_4$;

III. Da gr. 0,1785 della medesima porzione gr. 0,0133 di perdita in peso e gr. 0,0539 di $BaSO_4$.

E per cento:

				La teoria per 3 H_2O
H_2O	8,03	7,23	7,40	7,42
Ba idrato	17,53	17,51	17.75	18,84
Ba anidro	19,08	18,88	19,10	20,35

L'acido ricavato dai due sali fondeva bene a 195-96°.

Eteri — $C_{15}H_{10}NO_4 . CH_3$.

Furono ripreparati gli eteri tanto dell' allo meta, quanto dell'allo para per assicurarmi sulla purità loro e su quella degli acidi che se ne ricavano.

Trasformate col solito metodo, joduro e sale argentico, porzioni di ac. meta f. 195° si ottenne una certa quantità di etere f. a 113-115°. Questo bollito con barite, rigenerò l'acido, il quale, cristallizzato dall'alcool, fondeva a 195-196°.

Per l'allo para, data l'anomalia che si riscontra nel punto di fusione dell'etere metilico, superiore a quello dell'acido stesso, il controllo era di un certo interesse.

Estraendo coll'alcool il prodotto della reazione del ioduro metilico su sale di argento, preparato con alloacido sufficientemente puro, si ebbe in massima parte etere fondente a 148°-5 e in

picco'a quantità, sopratutto nella parte più solubile, allo acido, che evidentemente si rigenera durante la reazione, e infine piccola quantità di un miscuglio fondente tra 120 a 140° e contenente l'etere isomero f. 141°.

Bollito con idrato baritico l'etere metilico f. a 148°-5, tutte le porzioni di acido che si ricavarono, cristallizzate dall'alcool, fondevano a 95–107° e le stesse disseccate f. a 143–44°. Tutte le proprietà da me riscontrate nelle porzioni di acido della precedente preparazione e già pubblicate sono assolutamente concordanti con quelle di questo acido riottenuto dall'etere.

Dei miscugli, ai quali ho accennato per saponificazione e precipitazione con HCl si ebbero, come era da prevedersi, miscugli di acido f. tra 100 e 200° evidentemente per la presenza dell'isomero ordinario.

Peraltro si credette opportuno saponificare anche l'etere f. a 141° direttamente preparato dall'isomero ordinario. E' l'acido che si riottiene fonde a 213°.

Amidoderivati — $C_{15}H_{15}NO_2$.

Non avendo a mia disposizione alloortoacido ho limitato le ricerche agli altri due isomeri

Grammi sette di allo meta, ricavato dall'etere metilico, e f. a 195-6° furono lentamente ridotti con amalgama di sodio al 3 %.

Filtrato il liquido e precipitatolo con HCl si separò una polvere finissima giallo–uovo di bell'aspetto, raccoltala e lavatala, non lungamente per non deteriorarla se ne determinò il p. di f. Per questo e per tutte le altre proprietà mostra un comportamento identico all'amido che si ottiene dal meta ordinario. Come questo fonde male tra 100°–190, si resinifica pel calore e per azione dei solventi, si imbrunisce esposto umido all'aria atmosferica, si separa perciò abitualmente colorato e presenta la medesima difficoltà nell'essere purificato ed analizzato.

Se per altro l'indeterminatezza del punto di fusione potrebbe far sorgere dubbii sull'identità degli amidi ricavati dai due isomeri meta, non è così pel para:

Grammi sei di allopara furono ridotti col solito metodo, per aggiunzione di HCl nella soluzione sodica, si separa un prodotto f. 199–200° assolutamente identico a quello ottenuto direttamente dal para f. 214°.

Inerti rispetto l'anilina sono tanto i prodotti di riduzione avuti partendo dagli isomeri ordinarii, quanto quelli avuti partendo dagli alloisomeri.

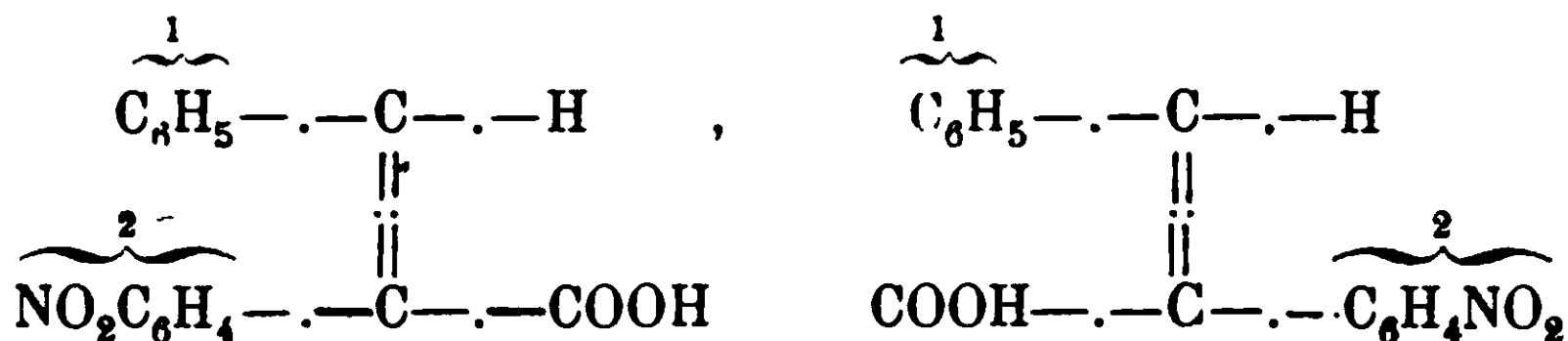
Istituto di Chimica Generale — R. Università di Napoli.

ERRATA-CORRIGE

Profitto di questa nuova pubblicazione per pregare i lettori di talune correzioni su errori di stampa sfuggiti nella precedente memoria.

Pag. 140. Nota [1] Erlenmeyer, 23, *b*, 2515 leggi 3130.

„ 141 :

$$\begin{array}{ccc} \overbrace{C_6H_5}^{1}—.—C—.—H \\ \| \\ \overbrace{NO_2C_6H_4}^{2}—.—C—.—COOH \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} \overbrace{C_6H_5}^{1}—.—C—.—H \\ \| \\ COOH—.—C—.—\overbrace{C_6H_4NO_2}^{2} \end{array}$$

leggi 1 al 2 e viceversa.

Pag. 179 : Il periodo da *Pictet* fino *Schmidt* deve essere così letto: Il Pictet ottenne idrofenilindolo fondente a 46°, composto ristudiato da E. Fischer e T. Schmidt. Per fusione del carbostirile con potassa si forma indolo.

Pag. 184 : Solfidrato leggi solfato.

„ 184 : Col metodo di Piria dettero il 70 % in più — leggi il 0.79.

„ 184 : C = 13,84 leggi 13,58.

Stereoisomero dell' acido fenilcinnamico (Fen-2-fen-1-propenilacido)

nota di MARUSSIA BAKUNIN.

(*Giunta il 15 maggio 1897*).

Fin dal 1878 il Prof. Oglialoro [1] sperimentò la reazione di Perkin su alfatoluato sodico, aldeide benzoica ed anidride acetica.

[1] Gazzetta Chimica, 1878, p. 429.

Questa importante preparazione dette, come è noto, tali conclusioni da stabilire in opposizione a quanto generalmente si sosteneva, che perlomeno per la serie aromatica, non l' anidride, ma il sale intervenisse quale termine delia reazione, l' anidride agendo da semplice disidratante.

Le esperienze eseguite in seguito su di altri sali della serie aromatica hanno pienamente confermato, quanto era stato già provato dal prodotto di quella sintesi, prodotto che è appunto acido fenilcinnamico.

Mi sono occupata di nuovo di questa sintesi colla speranza di rintracciare anche qui uno stereoisomero, analogamente a quanto avveniva per l'acido cinnamico e per i fenilnitrocinnamici.

La possibile instabilità del nuovo prodotto, il concetto prevalso finora che la bassa temperatura favorisca in queste sintesi la formazione degli alloisomeri, mi ha sulle prime indotto a ripeterla servendomi del riscaldamento a bagno d'acqua salata, invece di quello ad olio a 160°. — La reazione avviene benissimo ed anche io tempo breve, ma partendo da 50 grammi di aldeide 60 di alfatoluato e 200 di anidride, tenuti trent'ore in bagno salato, oltre una piccola quantità di sostanza gialliccia cristallizzabile, insolubile in carbonato sodico, fondente a 123-25°, certo stilbene, come ha di già constatato il Müller e come mi ha riconfermato un analisi da me fatta, si ha come prodotto finale acido fenilcinnamico purissimo f. a 172° (110 gr. circa) e nelle acque madri sodiche un tre grammi di sostanza bianca f. tra 115°-130°. Anche ammesso che in questa porzione fondente a più bassa temperatura fosse contenuto dell' isomero, i risultati non erano tali da incoraggiarmi a prescegliere questa via. Ho cercato allora di seguire un altro criterio attuando questa sintesi in condizioni differenti. Tentando, cioè, questi due modi diversi:

Riscaldamento prolungato a temperatura piuttosto bassa;

Riscaldamento breve a temperatura elevata.

Perchè a me pareva, che se sull'acido già preparato queste due vie avrebbero propriamente ricondotto alla forma più stabile, la meno stabile; nell'atto invece della sua formazione avrebbero potuto favorire il movimento degli atomi, e sopra tutto l'elevato e rapido riscaldamento permettere la produzione dei varii isomeri, per i quali il trovarsi appunto nelle condizioni nelle quali si pro-

ducono, era una ragiono p`r non temerne la distruzione, anche se corpi poco stabili. In questi, che più che altro sono saggi, direi quasi, preparatorii, sono partita sempre da piccole quantità di sostanza.

Ho tenuto cinque palloncini, ciascuno con 10 grammi di alfatoluato, sette di aldeide, trentacinque di anidride in bagno di acqua salata per tempi differenti. — Il primo per sei, il secondo per dodici, il terzo per ventiquattro, il quarto per quarantasei, il quinto per centottanta ore:

Le norme seguite furono le solite.—Dopo il riscaldamento, ebollizione con acqua, addizione di altr'acqua, soluzione della sostanza solida precipitata in carbonato sodico con relativo trattamento etereo. La soluzione evaporata a bagno maria, lasciava depositare per raffrêddamento il sale solido cristallizzato in begli aghi splendenti, che veniva raccolto e ridisciolto in altr'acqua. — Questa nuova soluzione e le acque madri sodiche separatamente precipitate davano l'acido, ricavandosi appunto dalle acque madri le porzioni fondenti a temperatura più bassa.

Nel primo saggio si è avuto esclusivamente acido fondente a 170-2°; negli altri quattro per $^3/_4$ acido f. a 171-72° per $^1/_4$ acido f. a 165-70°.

Evidentemente non ho avuto da questi trattamenti un gran giovamento, conclusioni più soddisfacenti ha dato un sesto saggio.

Grammi dieci di aldeide, quindici di alfatoluato, quaranta di anidride vennero riscaldati in palloncino per sei ore a bagno d'olio a 180°.—Ho avuto questa volta per $^3/_4$ acido fondente a 170-2° per $^1/_4$ acido fondente a 110-115°. Si ha, è vero qui, come anche nei riscaldamenti prolungati un lieve aumento nella produzione di Jtilbene, ma la sua insolubilità in carbonato, e la possibilità di eliminarne il poco, che può sciogliersi nella parte alcalina, coli' etere, fa che esso non influisca sulla purità dell'acido.

Premesse queste considerazioni, che mi consigliano di usufruire in seguito dell' elevata temperatura, migliorando le condizioni generali, prima d'andar oltre ho creduto opportuno esaminare questi miscugli fondenti a bassa temperatura, profittando di altri simili derivanti da precedenti preparazioni, e tutti costituenti le porzioni più solubili.

Ho cominciato per purificare un primo miscuglio di aspetto più

bello, bianco, sericeo assai simile sia all'acido fenilcinnamico, sia al cinnamico e fondente tra 115-130°, cristallizzandolo frazionatamente dall'acqua.

Il punto di fusione si eleva fin dai depositi dei primi trattamenti, ma mentre si limita tra 129–130° e 130-32° in queste parti più solubili, che si separano per raffreddamento dai trattamenti acquosi, raggiunge 145-50°, nel residuo più difficilmente solubile, che si trasformò in sale ammonico e si riprecipitò con HCl. La minore solubilità di questa sostanza nelle soluzioni acide mi permise di ricavare dalle acque madri dei varii trattamenti acquosi, per addizione di HCl, una sostanza bianchissima, fatta da aghetti sottilissimi, riuniti in laminette, con splendore sericeo f. a 135–36°. Questa, in tenue quantità, pare ad occhio, la porzione più pura; infatti in quelle f. 129–130-32° si ha una sostanza in massima fatta da aghetti splendenti tra il vetroso ed il sericeo, che separatamente presi fondono a 136-37°, frammisti ad una sostanza egualmente bianca, un po' più matta e più fioccosa, che, isolata per quanto riuscì possibile dai cristallini, subiva un' elevazione nel punto di fusione fino a raggiungere 150°. Nella porzione fondente a 145-50° questa sostanza matta predomina ed è cosparsa da cristallini più splendenti.

Avendo analizzato una delle porzioni f. a 129-30°, quasi tutta costituita dalla sostanza più splendente, si ebbero risultati esattissimi

Da gr. 0,1740 di acido gr. 0,5143 di CO_2 e gr. 0,0871 di H_2O cioè per cento:

C = 80,61 H = 5,51.

Dopo i quali si può quasi concludere che si tratta di un isomero dell'acido fenilcinnamico ordinario f. a 172°. Infatti per $C_{15}H_{11}NO_2$ la teoria vuole

C = 80,35. H = 5,35.

Anche altri residui in gran parte resinosi e certo mischiati a stilbene fondenti tra 110-142-160° (20 gr.) che rappresentano gli ultimi depositi più solubili di diversi trattamenti, furono separati dalla sostanza resinosa, purificandoli col sale ammonico e ricristallizzandoli frazionatamente dall'acqua. I prodotti così purificati

sono simili ai precedenti, solo la parte più solubile, fondente a più bassa temperatura, è in minore quantità ed in maggiore l'acido ordinario, f. a 170°.

Ho potuto in complesso dalle varie porzioni ricavare un quattro grammi della sostanza fondente a più bassa temperatura.

Disponendo di sì poco materiale ed anche questo non completamente puro, ho dovuto limitare le mie esperienze al sale baritico, al sale d'anilina e all'etere.

Sale baritico.

Salvo un po' di sostanza usata per l'etere, tutto quanto aveva a mia disposizione f. tra 129° e 132° fu bollito con idrato baritico e neutralizzato con CO_2. La differenza di solubilità del sale che si forma a freddo e a caldo è assai poca ed è sufficientemente solubile a freddo; cosicchè questa condizione e la piccola quantità di materiale, sono non lieve ostacolo alla preparazione di questo sale. Operando con gran cura si ebbe per raffreddamento un deposito fatto da cristallini aghiformi splendenti, vetrosi, che furono raccolti ed analizzati (1ª porzione).

Le acque madri evaporate di nuovo e filtrate a caldo, lasciarono lentamente separare (il deposito si forma in 24 ore) dei grossi prismi trasparenti splendenti, che furono isolati dalle acque madri sciacquati con acqua distillata per eliminare un po' di polvere cristallina che li circondava, asciugati ed analizzati (2ª porzione).

Dalle acque madri evaporate ancora, si vanno separando nel medesimo modo altri prismi che ho lasciati nelle acque madri per cercare di averli in forme misurabili.

I due depositi 1° e 2° danno risultati differenti. I cristallini piccoli contengono 3 molecole di acqua per una di sale, i prismi cinque. I primi pare si depositano rapidamente dalle soluzioni concentrate per semplice raffreddamento, i secondi dalle meno concentrate e lentamente. Questi ultimi perdono più facilmente l'acqua, infatti a 80° se ne liberano quasi completamente, rimanendo il prisma immodificato nella sua forma, ma bianco matto; mentre i piccoli cristallini a 80° non si disidratano e quando a temperatura superiore perdono l'acqua, non hanno mai quell'aspetto così matto.

L'acido ricavato dai cristallini e dai prismi per precipitazione

con HCl della soluzione acquosa fonde (senza ricristallizzarlo) il 1° a 131-36°, il secondo a 136-7° e quest' ultimo è assai più bello e più splendente del primo. Probabilmente nel 1° vi è ancora un po' dell' isomero ordinario. Influisca la sua presenza a rendere il sale meno capace ad idratarsi? Ecco quanto constaterò nelle ulteriori mie ricerche.

Le analisi hanno dato:

1. Per gr. 0,1488 della 1ª porzione gr. 0,0121 di perdita in peso a 120° e gr. 0,0544 di $BaSO_4$;

2. Per gr. 0,1291 della 2ª porzione gr. 0,0172 di perdita in peso a 120° e gr. 0,0450 di $BaSO_4$.

E per cento:

H_2O	8,13	13,32
Ba-idrato	21,49	20,49
" anidro	23,39	23,64.

Per $(C_{15}H_{11}O_2)_2$ Ba $3H_2O$ —	8,47	21,69	23,50
" $(C_{15}H_{11}O_2)_2$ Ba $5H_2O$ —	13,37	20,35	23,50

Il sale baritico dell' isomero ordinario fondente a 172°, si presenta in lamelle micacee, splendenti e cristallizza con $4H_2O$.

Sale di anilina.

Si bollì con anilina tanto l' acido fondente a 172° quanto quello fondente a 136°.

Il primo si mostra inerte rispetto l' anilina e non vi si combina.

Pel secondo si fece prima una prova con pochi centigrammi di sostanza, che bolliti con anilina in soluzione alcoolica, per aggiunzione di acqua fredda, lasciarono separare nna voluminosa sostanza bianca, la quale venne ricristallizzata dall' acqua bollente e se ne separa per raffreddamento in aghetti cristallini bianchissimi splendenti come lana di vetro e fonde a 128°. Se ne replicò la preparazione, usando all' uopo i pochi decigrammi di acido fondente a 136-37° ricavato dalla seconda porzione di sale baritico, si operò nello stesso modo e si riottenne l' identico prodotto, che, come già ebbi a notare per i sali di anilina degli allofenilnitrocinnamici, fuso nel tubetto assume una colorazione verde bluastra.

La combustione ha dato:

Per gr. 0,0393 di sale gr. 0,1164 di CO_2 e gr. 0,0256 di H_2O; cioè per cento:

$$C = 80,77 \qquad H = 7,2.$$

La teoria per $C_{15}H_{11}O_2\ NHC_6H_5$:

$$C = 80,00 \qquad H = 5,39.$$

Come si vede, i risultati sono assai inesatti e forse la percentuale di carbonio si avvicina più all'acido che al sale. Ma se si tien conto della esiguità della sostanza, che è causa di errore sia nell'analisi sia per la difficoltà nel purificarla, si spiegano i risultati non buoni. Mentre a me pare che il punto di fusione più basso di quello osservato nell'acido più puro 135-6°, la sua costanza e la colorazione verde bluastra osservata nella sostanza fusa, sieno buone ragioni per ritenere sale di anilina la sostanza f. a 128° e tale la ritengo fino a prova in contrario.

In tal caso qui, come negli altri alloisomeri, si avrebbe la capacità di combinazione coll'anilina limitata ad un solo dei due isomeri.

Per l'etere metilico speravo avere un prodotto solido, quale è quello dell'acido fenilcinnamico, ma invece è liquido. Della sostanza fondente tra 129-130° fu trasformata in sale di argento che si presenta bianco, amorfo, polveroso. — Un grammo circa di questo sale fu posto a bagno maria con joduro ed alcool metilico. Dopo alcune ore si evaporò l'alcool ed il joduro ancora non combinato e si estrasse il residuo con alcool etilico. Nulla si separava per raffreddamento e per completa evaporazione dell'alcool, rimane una sostanza oleosa bruna, che probabilmente è l'etere.

In conclusione, paragonando i due acidi si hanno queste differenze:

L'acido fenilcinnamico fonde a 172°, cristallizza in finissimi aghi setosi di una bianchezza nivea, di uno splendore sericeo ed in massa presenta quell'aspetto speciale lanoso.

L'acido fondente a 136-7°, è bianco, ma non così niveo, e ciò perchè gli aghi che in massima lo costituiscono hanno splendore vetroso e nei saggi nei quali gli aghi erano più grossi essi avevano anche consistenza vetrosa — nell'assieme anche questo acido presenta l'aspetto lanoso.

Per la solubilità rispetto l'acqua maggiore quella dell'acido f. a 136-7°, gli altri solventi non furono ancora sperimentati.

Il sale di bario dell'acido f. a 172°, cristallizza in lamine con 4 molecole di acqua, quello dell'acido f. a 136° in aghi o prismi con 3 a 5 molecole di acqua.

L'anilina non ha azione sull'acido, f. a 172°, pare si combini con quello f. a 136°.

L'etere del primo è solido, quello del secondo è liquido.

Sono dunque due acidi identici nella loro composizione elementare e nelle loro funzioni, diversi per le loro proprietà, sopratutto fisiche. Di questi due acidi isomeri, quello fondente a 136° per la minore quantità nella quale si forma, per la sua maggiore solubilità, per la probabile attitudine a combinarsi coll'anilina, sarà detto allofenilcinnamico.

Mi son permessa di pubblicare queste prime brevi ed incomplete notizie sull'isomero dell'acido fenilcinnamico solo per annunziarne l'esistenza — tanto più che Müller in un suo pregevole lavoro (¹) fatto allo scopo di trovare questo isomero, non lo ha rintracciato. Seguirà uno studio più completo sia sulle sue proprietà, sia sui derivati di esso.

In corso, in parte giunte a buon termine, in parte appena iniziate, sono una serie di preparazioni degli acidi nitrocinnamici, fenilcinnamenilacrilico, nitrocinnamenilacrilico, cinnamilacrilico ed altri aventi il doppio legame sempre per averne gli stereoisomeri. Pei nitrocinnamici ed i fenilnitrocinnamici oltre il metodo di Perken, sintesi fatta precedentemente solo pel metanitrocinnamico dallo Schiff, ho cercato di ottenerli anche partendo da prodotti con carboni scambianti tra loro tre valenze.

La difficoltà di ottenere lo stereoisomero e quando si ottiene se non la sua instabilità, la minima quantità della sua produzione, spiegano facilmente come occorra che io proceda piuttosto lentamente in questi lavori, nei quali la lentezza, la precisione e la pazienza sono i migliori fattori per un felice risultato.

R. Università di Napoli. Istituto di Chimica Generale. Maggio 1897.

(¹) Bericht, 26, 659.

Processo di separazione del nichel dal cobalto, del nichel dal ferro e del cobalto dall' alluminio;

di E. PINERÙA.

(*Giunta il 18 aprile 1897*).

A causa dell'estrema analogia che presentano il nichel e il cobalto nelle loro proprietà, la loro separazione presenta alcune difficoltà e richiede dei processi del tutto speciali.

Il processo generalmente impiegato col nitrito potassico è molto lungo e sopratutto son necessarie delle condizioni particolari nelle proporzioni del cobalto ([1]).

Quello di Lievig col cianuro potassico, il bromo e un alcali è molto delicato. Il metodo di Langier che consiste a precipitare il nichel e il cobalto allo stato di ossalati, disciogliere questi in ammoniaca e lasciare questa soluzione all'aria è stato abbandonato.

La modificazione di Gauhe ([2]) al processo col cianuro potassico e l'ossido mercurico è anche pochissimo esatto.

Quello più recente di Knorre e Ilinski ([3]) fondato sulla precipitazione del cobalto col nitroso-β-naftol che non precipita il nichel è buono; ma noi crediamo più semplice e più rapido quello che noi abbiamo impiegato fondato nell'insolubilità del cloruro di nichel in un miscuglio d'etere ordinario saturo d'acido cloridrico a bassa temperatura.

L'azione del gas cloridrico sugli ossidi metallici e suoi sali è stata studiata da Devray, E. Pechard, Ditte, Engel, Hanriot, Rothe, Smith e Hibbs, Smith e Meyer, Iannasch e Schmidt, Brid Moyer, I. A. Gooch e J. S. Havens e molti altri chimici, ma noi crediamo che finora non sia stato pubblicato alcun metodo di separazione dei metalli indicati avanti, fondato come il nostro sull'insolubilità dei cloruri di nichel e d'alluminio e la grando solubilità del cobalto o del ferro nei miscugli sopra indicati.

I cloruri idratati (gm. 0,3 a gm. 0,4) dei metalli — nichel e cobalto — nichel e ferro — cobalto e alluminio — si sciolgono nella più piccola quantità d'acqua ed alla soluzione si aggiungono cc. 10 a 12 di acido cloridrico fumante e cc. 10 d'etere ordinarip ($D_{15}c =$

([1]) Fleitmann, Z. f. anal. Chem. **14**, 76, 1875.

([2]) Z. f. anal. Chem., **5**, 75, 1866.

([3]) Z. f. angew. Chem. **6**, 264, 1893.

0,725) o meglio di etere anidro. Si agita e per il liquido omogeneo che risulta si fa passare una corrente di gas acido cloridrico, continuando la sua azione fino alla saturazione completa alla temperatura prodotta da un miscuglio di acqua e ghiaccio che circonda Il piccolo bicchiere di vetro o il tubo da saggio ([1]).

Durante questa operazione si precipita il nichel allo stato di *cloruro giallo*, molto pesante, cristallino, e il cobalto resta in soluzione con un colore bleu (cloruro acido di Engel) molto intenso, In presenza di ferro, che dà in queste condizioni una soluzione gialla viva, il colore che presenta il liquido è verde.

La maggior parte dei cloruri di nichel e di cobalto del commercio che vengono indicati come puri, sono molto impuri. Impiegando il nostro prooesso i cloruri di cobalto del commercio precipitano il nichel e il liquido che resta è *bleu-verde* (ferro). Il cloruro di nichel precipitato è giallo, ma talvolta il liquido che resta presenta una colorazione leggermente gialla-verde (ferro e cobalto).

Noi abbiamo osservato con differenti solventi fenomeni che per la loro importanza bisogna studiare con grande attenzione. Siamo condotti a credere, come i chimici Krüss e Schmidt, Remler. Winckler, de Koninck, ete., che il nichel e il cobalto non sono sicuramente conosciuti allo stato di purezza e che essi contengano possibilmente alcuni elementi ancora non conosciuti.

Nel precipitato di cloruro di nichel lavato per decantazione con l' etere saturo di gas cloridrico a bassa temperatura, raccolto sul filtro e perfettamente lavato un' altra volta sul medesimo, si può dosare il nichel con i metodi ordinarî (allo stato di solfato per esempio) con risultati molto precisi. Il medesimo processo può essere impiegato per la separazione dell' alluminio dal cobalto.

Il primo metallo si precipita completamente allo stato di cloruro insolubile, come quando esso è col ferro, impiegando il processo analogo di Hanriot e Rothe modificato da F. A. Gooch e

([1]) Noi abbiamo ottenuto il gas cloridrico con la reazione a freddo tra l'acido solforico concentrato e il cloruro di ammonio. L'apparecchio impiegato consiste in un fiasco di un litro con tre larghi fori e un altro laterale in vicinanza del fondo. Uno dei tre fori dà uscita al gas con un tubo di sviluppo, un altro serve per introdurre il sale ammoniacale in frammenti e il terzo porta un tubo di sicurezza di Welter per versare a piccole porzioni l'acido solforico. Il foro inferiore laterale s' impiega per vuotare l'apparecchio quando convenga.

I. S. Havens [1]. Il cobalto resta come il ferro in soluzione e il cloruro di alluminio insolubile lavato con l'etere saturo di gas cloridrico, si può dosare con risultati molto esatti.

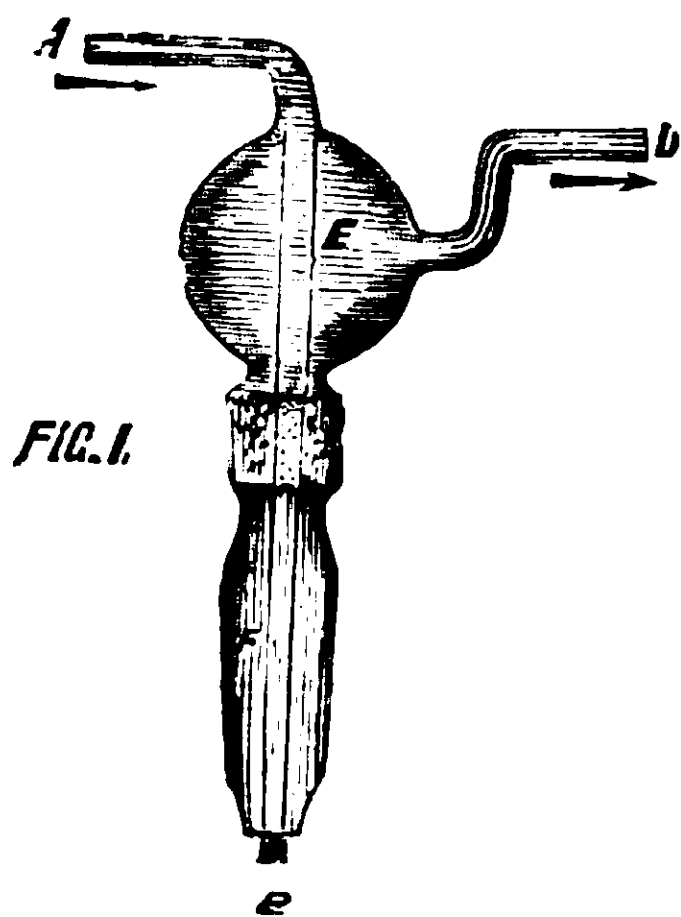
Per fare la separazione del nichel dal ferro bisogna lavare molte volte il cloruro di nichel con l'etere per eliminare quello del ferro che trattiene, ridisciogiiere e ripetere alcune volte l'operazione.

Bottiglia di lavaggio per i gas a doppio effetto del Dottor SEBASTIANO FAMULARI

(Giunta il 31 giugno 1897).

Le varie forme di bottiglie di lavaggio per i gas risultano ordinariamente di un tubo di afflusso, che pesca nel liquido, e di un altro tubo di efflusso che permette l'uscita del gas.

L'effetto, quindi, che si ottiene in tal modo si è che il gas si lava gorgogliando nel liquido medesimo.

Poichè spesso nei Laboratori per ottenere il perfetto lavaggio di un gas è d'uopo far passare quest'ultimo attraverso parecchie bottiglie, così allo scopo di ottenere un effetto utile maggiore ho ideato la presente forma di bottiglia, la quale permette che il gas gorgogli nel liquido, due volte, cioè una volta alla sua entrata ed un'altra volta all'uscita. Si ottiene così che il gas si lava due volte nella stessa bottiglia con evidente economia di mezzi e del liquido impiegato per il lavaggio.

La bottiglia da me ideata ha, la comune forma cilindrica e le dimensioni ordinarie; la sola differenza che essa presenta consiste nel tubo di afflusso e di efflusso. Vale a dire, vi è un tubo conduttore del gas AB (fig. I) che a sua volta è immesso dentro un altro tubo più largo F, alquanto più corto di AB di circa 1 centimetro, e va restringendosi un po' verso l'estremo inferiore C.

[1] Method fir the separation of aluminium from hon by F. A. Gooch and P. S. Havens, contribution from the keut. chem. Laboratory of Ialó University. — From the American Iournal of science. Vel. II kowth series December 1896. The chemical News, vol. 74, n. 1934. December 18, 1896.

Il tubo esterno F poi, il quale presenta una superficie smerigliata che fa da turacciolo, alla sua estremità superiore si gonfia nella bolla E, dalla quale lateralmente si distacca il tubo D che porta via il gas.

Ora ecco come la bottiglia funziona a doppio effetto.

La si riempie del liquido apposito finchè il tubo F vi resti immerso col suo estremo C (fig. II) per 4-5 millimetri circa, e si mette in funzione. Avviene allora che il gas entrando per il tubo AB gergoglia nel liquido di lavaggio, ma per uscire dalla bottiglia non ha altra via che il tubo F, il quale per piccolo tratto sta pure immerso nel liquido, quindi il gas per uscire deve ricacciare davanti a sè e nello interno del tubo F quello strato diliquido che a guisa di valvola chiude l' estremo C; avverrà, cioè, che il gas con la sua pressione farà rimontare nell'interno del tubo F tutto quel liquido che si oppone alla sua uscita, formandovi una colonna liquida più o meno alta, a seconda che il tubo F coll'estremo C pesca più o meno nel liquido di lavaggio; colonna liquida che il gas deve così nuovamente attraversare prima di uscire per il tubo D, subendovi un secondo lavaggio.

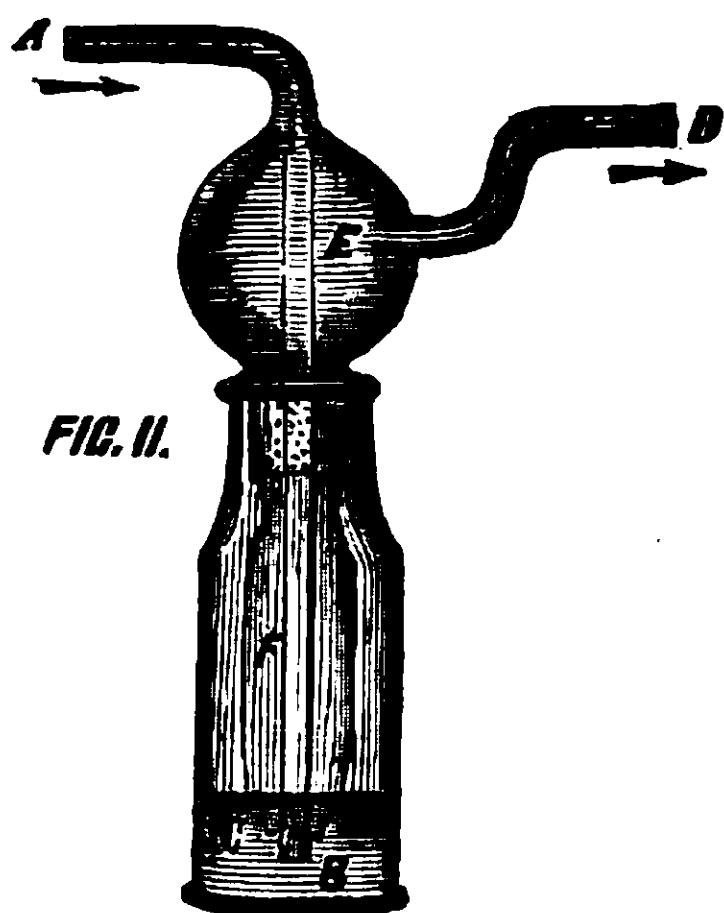



FIG. II.

Va da sè che per ottenere un funzionamento regolare della bottiglia il tubo F non deve pescare molto nel liquido, affinchè la colonna che questo forma nell' interno di esso non sia molto alta per dar luogo a scappate di liquido per il tubo D; basterà cioè che la colonna liquida non oltrepassi in altezza il collo della bottiglia. — La bolla E peraltro serve per ovviare a tale inconveniente, e soffiando con la bocca dentro il tubo AB si può accertare in precedenza a quale altezza deve stare il liquido nella bottiglia, e quanto profondamente l'estremo C deve pescare nello stesso, onde evitare ogni possibile fuga di liquido per il tubo D.

La costruzione della bottiglia superiormente descritta è stata da me affidata alla ditta Zambelli di Torino,

(1) Ber. 20, 2858.

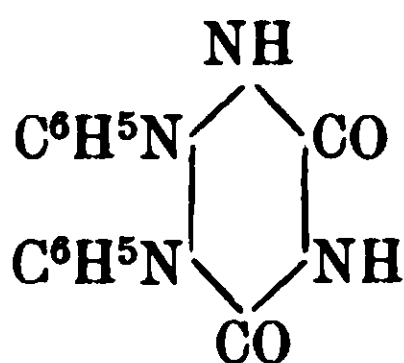
Azione deil'idrazodicarbonamide sul solfato d'idrazina; Nota I di ATTILIO PURGOTTI.

(Giunta il 9 Aprile 1897)

È noto come Pinner [1] dapprima per azione della fenilidrazina sull'urea ottenesse una sostanza triazotata che chiamò fenilurazolo e che appartiene, come lo mostrò in seguito il Prof. Pellizzari nei suoi sei lavori sull'urazolo alla serie del triazolo.

Lo stesso fenilurazolo fu ottenuto poi da Skinner e Ruheman [1] per azione del biureto sulla fenilidrazina; e Pinner [2] che ottenne anche l'orto ed il paratolilurazolo, nella stessa memoria a pagina 1225 dice: Che per il riscaldamento della fenilsemicarbazide a 160° si ha sviluppo di ammoniaca ed una sostanza a cui spetta la composizione di $C^7H^6N^2O$.

Ritornando sullo stesso argomento [3], alla medesima sostanza, assegna una formola doppia dandole la seguente costituzione

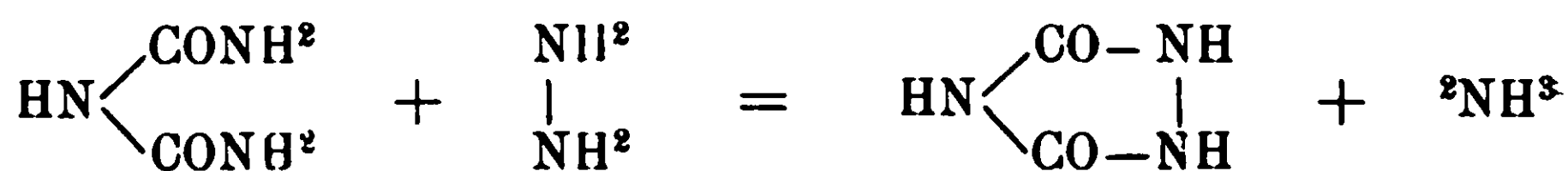
```
            NH
  C6H5N  /    \  CO
         |     |
  C6H5N  \    /  NH
            CO
```

e chiamandola difenilurazina.

Il Pellizzari poi [4] facendo agire l'urea sui sali d'idrazina ottenne come composto intermedio l'idrazodicarbonamide che per ulteriore riscaldamento, perdendo una molecola di ammoniaca fornì l'urazolo.

Analogamente a Skinner e Ruhemann che per azione del biureto sulla fenilidrazina ottennero il fenilurazolo, il Pellizzari ottenne ancora l'urazolo facendo agire il biureto sul solfato d'idrazina.

(1) Ber. **20**, 3372.
(2) Ber. **21**, 1219.
(3) Ber. **21**, 2329.
(4) Gazz. Ch. Ital. V 24 I pag. 499.

La reazione è rappresentata dalla seguente equazione:

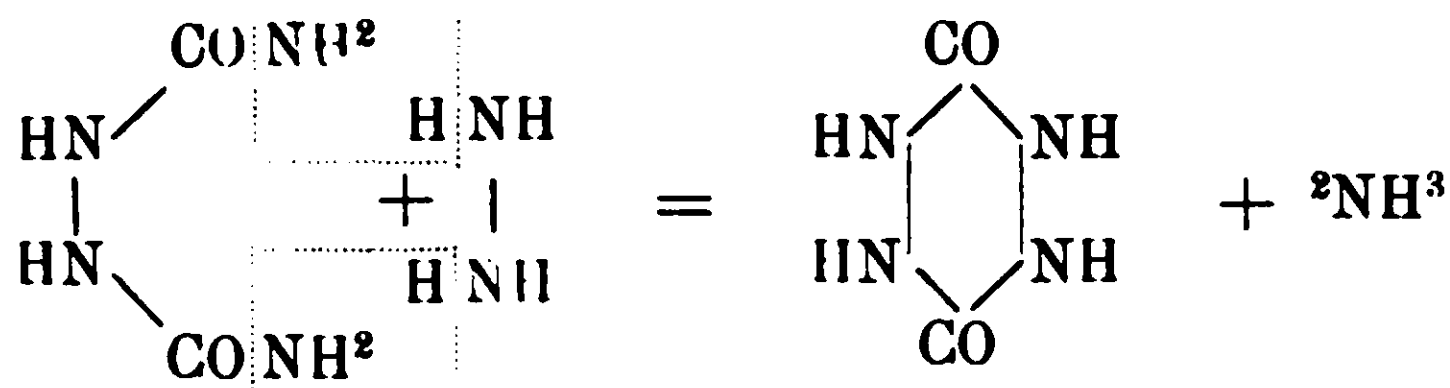
$$HN\begin{cases} CONH^2 \\ CONH^2 \end{cases} + \begin{array}{c} NH^2 \\ | \\ NH^2 \end{array} = HN\begin{cases} CO-NH \\ \quad\quad | \\ CO-NH \end{cases} + 2NH^3$$

Se noi ora confrontiamo la formola del biureto con quella dell'idrazo licarbonamide ci possiomo agevolmente scorgere una certa analogia o relazione.

$$HN\begin{cases} CO-NH^2 \\ CO-NH^2 \end{cases} \quad - \quad \begin{array}{l} HN-CONH^2 \\ \ | \\ HN-CONH^2 \end{array}$$

Infatti nell'idrazodicarbonamide i gruppi $—CONH^2$ sono uniti a due gruppi immidici e questa differisce appunto dal biureto per contenere uu $=NH$ in più.

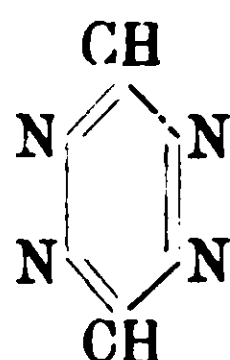
E poichè nell'azione del biureto sull'idrazina, sono i gruppi ammidici che reagiscono perdendo i due $—NH^2$ sotto forma di ammoniaca a spese di due atomi d'idrogeno dell'idrazina, si poteva ritenere con qualche fondamento, che l'idrazodicarbonamide dovesse forse reagire con l'idrazina analogamente al biureto: appunto perchè i due gruppi $—CONH^2$ si trovano collegati, nell'idrazodicarbonamide in condizioni molto simili a quelle in cui si trovano nel biureto.

Qualora la reazione avvenisse nel senso indicato si dovrebbe ottenere un composto simile all'urazolo, contenente un $=NH$ in più e costituito da una catena esagonale a 4 atomi di azoto e due di carbonio, come meglio lo dimostra il seguente schema.

$$\begin{array}{l} \quad CO\,NH^2 \\ HN/ \\ \ | \\ HN\backslash \\ \quad CO\,NH^2 \end{array} + \begin{array}{c} H\,NH \\ | \\ H\,NH \end{array} = \begin{array}{c} CO \\ HN/\ \backslash NH \\ |\quad\quad | \\ HN\backslash\ /NH \\ CO \end{array} + 2NH^3$$

Se l'idrazodicarbonamide reagisse come nell'equazione suesposta

si avrebbe una sostanza appartenente evidentemente alla serie dei composti tetrazinici e sopratutto presenterebbe delle relazioni con la difenilurazina di Pinner sopra menzionata.

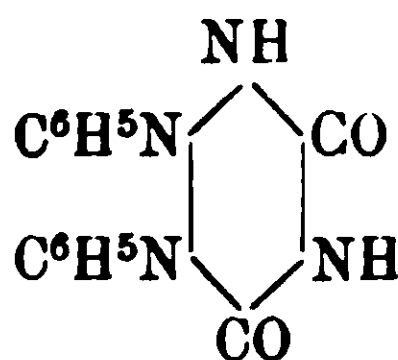
Le esperienze eseguite hanno confermato le mie previsioni e la nnova sostanza si dovrà riguardare come un derivato dell'α-tetrazina a cui spetterebbe la seguente costituzione.

```
      CH
    //  \
  N       N
  |       ||
  N       N
    \\  /
      CH
```

Questa tetrazina non è ancora conosciuta ma di essa esistono alcuni derivati, come quelli ottenuti da Ruhemann ([1]) per azione del cloroformio sulle idrazine aromatiche.

Fra questi il più importante è quello preparato dalla fenilidrazina identico alla n difeniltetrazolina avuta da Pellizzari ([2]) per il riscaldamento della fermilfenilidrazina.

Oltre a questi sono da menzionarsi la difenildiidrotetrazina e la difeniltetrazina ottenuti da Pinner ([3]) per azione dell'idrazina sugli imido eteri.

Al mio composto, conformemente al nome di difenilurazina dato da Pinner alla sostanza

```
           NH
         /    \
C6H5N          CO
     |          |
C6H5N          NH
         \    /
           CO
```

si potrà dare il nome di paraurazina, ma forse meglio sarebbe chiamarla paradichetoesaidrotetrazina.

([1]) Bull. 8, t. II, p. 679.

([2]) Gazz. Ch. It., t. 26, V. II. p. 430.

([3]) Ber. 29 p. 987.

Pubblico i risultati di queste prime esperienze a fine di prendere data, riservandomi di continuare in queste ricerche, sia preparando dei derivati di questa sostanza e cercare per questa via di arrivare all'α-tetrazina, sia estendendo la reazione dell'idrazodicarbonamide alle idrazine aromatiche.

Ricerche sperimentali.

Il solfato d'idrazina finamente polverizzato fu mescolato con l'idrazodicarbonamide [1] impiegando pesi proporzionali ad una molecola dell'una e dell'altra sostanza.

Il miscuglio pesto in una bevuta fu riscaldato a bagno d'olio ad una temperatura fra 210°-215°.

A questa temperatura il miscuglio si rammollisce e forma una massa semisolida che si rigonfia ma non si fonde completamente Si sviluppa una notevole quantità di ammoniaca ed idrogeno solforato.

Si rimuove la massa con una bacchetta e quando, dopo circa 20 o 30 minuti, lo sviluppo dei gas è meno copioso e la massa più non si rigonfia ed è meno pastosa si cessa dal riscaldare.

Si lascia raffreddare e si riprende il prodotto, che è divenuto solido e duro, con acqua calda riscaldando a bagno maria.

La soluzione raffreddata è leggermente torbida; viene perciò filtrata e ridotta a bagno maria a piccolo volume.

Si ottiene così per raffreddamento una massa bianca cristallizzata che raccolta e asciugata viene nuovamente cristallizzata.

Con un paio di cristallizzazioni si ottiene un prodotto sufficientemente puro.

I cristalli polverizzati ed asciugati si fondono fra 266°-267° con sviluppo di bollicine gassose; essi presentano i seguenti caratteri.

Sono piccoli cristalli brillantissimi incolori appartenenti al si-

[1] L'idrazodicarbonamide fu preparata con il metodo proposto dal Pellizzari ossia riscaldamento a 120° di un miscuglio di urea e solfato d'idrazina: metodo sotto tutti i rapporti migliore di quello fondato sull'azione del cianato di potassio sul solfato d'idrazina.

stema monoclino frequentemente riuniti fra loro in associazione parallela.

Presentano costantemente la combinazione delle forme {001} {100} {110} e sono sempre tabulari secondo la faccia di {001} e qualche volta allungati secondo [010]. Al goniometro si ebbe:

$$(100):(001) = 87^0 55'$$
$$(100):(110) = 49\ 12'$$
$$(001):(110) = 88\ 37'$$

e quindi dai primi due angoli:

$$a:b:c = 1,159:1 ?$$
$$\beta = 87^0 55'$$

Il piano degli assiottici è parallelo al piano di simmetria.

La sostanza è discretamente solubile in acqua fredda assai nella calda; è pochissimo solubile in alcool ordinario freddo mediocremente nel caldo: però nell'alcool assoluto anche bollente se ne disciolgono minime quantità.

È insolubile in etere pochissimo solubile in acido acetico bollente.

Le analisi compiute dettero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1741 di sostanza dettero gr. 0,1313 di CO^2 e gr. 0,056 di H^2O.

II. Gr. 0,229 di sostanza fornirono gr. 0,172 di CO^2 e gr. 0,075 di H^2O.

III. Gr. 0,1276 svilupparono cc. 53,4 di azoto (misurato in potassa al 40 %) alla temp. di 14^0 ed alla pressione di mm. 746,3 da cui V a O^0 e 760 cc. 49, 30.

IV. Gr. 0,1171 fornirono cc. 49,5 di azoto (misurato come sopra alla temp. di $15^0,5$ ed alla pressione di mm. 753, da cui V a 0^0 e 760 45,78.

Riassumendo si ha sopra 100 parti di sostanza:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_2O_2N_4H_4$
C	20,55	20,48	20,68
H	3,56	3,63	3,44
N	48,34	48,49	48,27

Allo scopo di determinare la grandezza molecolare della sostanza si fece il seguente saggio per mezzo dell'apparecchio a ebollizione del Beckmann, impiegando come solvente l'acqua: si ebbero risultati concordanti con la formola sopra scritta.

Sostanza gr. 0,1935
Solvente „ 20,684
Innalzamento termometrico $0^0,04$.

Calcolando con la nota formola si ha:

trovato	calcolato per $C_2O_2N_4N_4$
P. M. 121	116

Causa le piccole quantità di sostanza che mi rimanevano non potei fare ulteriori saggi.

La paraurazina presenta delle reazioni analoghe a quelle dell'urazolo: infatti sciolta in acido solforico concentrato per aggiunta di acido nitrico dà una colorazione rosso violacea; con acido nitrico concentratissimo una forte effervescenza ed una fugace colorazione rosso viola.

Anche con il cloruro ferrico, una soluzione concentrata di paraurazina dà una colorazione rossa; però, si distingue dall'urazolo perchè con bicromato di potassio ed acido solforico, con l'acqua di bromo, con l'ipoclorito di calcio non fornisce nessuna colorazione ma bensì un notevole sviluppo di bollicine gassose. Arrossa

debolmente la tintura di tornasole, decompone a caldo i carbonati; si comporta perciò come un acido.

Riduce a freddo la soluzione ammoniacale di nitrato di argento, ma è senza azione sul reattivo cupropotassico anche a caldo.

Con la soluzione di nitrato di argento dà un precipitato bianco.

Sale di argento $C^2O^2N^4H^3Ag$

È stato ottenuto trattando una soluzione di paraurazina con nitrato di argento: il precipitato fu raccolto, lavato con acqua ed essiccato sotto la campana ad acido solforico.

È una polvere bianca pochissimo solubile in acqua, solubile in ammoniaca.

Si determinò la quantità di argento combinato e si trovò che gr. 0,5256 di sostanza fornirono gr. 0, 2553 di argento; per cui su 100 parti si ha

	trovato	calcolato per $C^2O^2N^4H^3Ag$
Ag	48,57	48,43

La paraurazina si discioglie abbastanza bene in ammoniaca; ma il sale di ammonio non fu potuto analizzare perchè diseccandosi perde ammoniaca.

La soluzione però, assolutamente priva di ammoniaca libera trattata con diversi sali metallici dette dei precipitati che si presentavano con i caratteri seguenti.

Con solfato di rame precipitato verde giallastro.

Con solfato di zinco e cadmio un precipitato bianco.

Con cloruro mercurio un precipitato bianco; con il nitrato mercurioso un precipitato bianco che imbrunisce dopo qualche tempo.

Con il solfato di cobalto un precipitato roseo, con il solfato di Nickel un precipitato bianco verdastro.

Con acetato di piombo un precipitato bianco, con nitrato d'uranio un precipitato giallo e con il solfato di manganese un precipitato bianco cho si forma dopo qualche tempo.

Dall'analisi del sale di argento appare che la paraurazina si comporta come un acido monobasico: per concludere però sulla sua basicità sarà necessario preparare altri sali.

Sulla paraurazina e sull'azione dell' idrazodicarbonamide sulle

idrazine aromatiche ho in corso altre ricerche che. mi riserbo di continuare e comunicare in seguito.

La presente nota era già in corso di stampa allorchè presi cognizione di un lavoro del Curtius ([1]) nel quale egli per altra via (l'azione dell'etere etilico dell'acido idrazodicarbonico sull'idrato d'idrazina) ottenne una sostanza identica a quella da me descritta ed a cui dette il nome di bisidrazocarbonile o diurea.

Questo lavoro era sfuggito alle mie investigazioni; quindi non ha potuto esser citato ove sarebbe stato opportuno; sono lieto però di poterlo fare ora alla fiue della mia nota.

Pavia. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università Maggio 1897.

Sopra l'etere dimetilico bimobrato della fenolftaleina.

Nota di ERNESTO GRANDE.

(Giunta il 12 maggio 1897).

Per azione del bromo sopra l'etere dimetilico lattonico della fenolftaleina, ottenni un bibromoderivato ([2]). Allo scopo di determinare il posto che in esso occupa il bromo, lo trattai con acido solforico concentrato. Ottenni una sostanza gialla che sublima in aghi gialli a 220°-230°, contiene bromo ed ha tutto il comportamento dell'ossiantrachinone. Non ho però ottenuto nelle condizioni in cni operai, bromofenolo in quantità da poterlo identificare. Solo sviluppavansi vapori di odore sgradevole e che eccitavano la tosse. Siccome questi sono i caratteri dell'ortobromofenolo, ho pensato di fare la sintesi del bibromoetere condensando l' ortobromoanisolo col cloruro di ftalile, mediante la reazione di Friedel e Crafts.

Preparai l'ortobromanisolo dalla ortoanisidina colla reazione Sandmeyer.

Mi sono anche servito della modificazione fatta da Angeli ([3]) al bromuro ramoso, ottenuto dal bromuro ramico e l'ipsofosfito di sodio, aggiungeva la anisidina, e a freddo agitando lasciavo gocciolare la quantità calcolata di nitrito di potassio.

([1]) Gazzetta chimica, a. XXVI, v. I, fasc. IIi, pag. 280.

([2]) Iour. f. prakhem. 52 p. 454

([3]) Gazzetta chimica, anno XXI, vol. II, fase. IX, pag. 258.

Da 12,5 gr. di anisidina otteneva 7–8 gr. di ortobromanisolo bollente a 217°5–218°. Nitrato secondo Beverdin mi ha dato ortobromoparanitranisolo fusibile a 106°, cristallizzato in aghi [1].

Dell'ortobromanisolo Michaelis e Geissler [2] danno il punto di ebollizione a 210°; Wallach e Heussler [3] a 221°–223.

Ho mescolato gr. 8 di ortobromanisolo con 5 gr. di cloruro di ftalilo ed a piccole porzioni vi ho aggiunto gr. 5 di cloruro di alluminio in polvere.

Lascio la mescolanza che si trova in un pallone avente un tubo a cloruro di calcio, due giorni a se stessa, poi scaldo per circa due ore a b. m. Lascio raffreddare e poi tratto la massa prima con poca acqua, poi con maggiore quantità. Scaldando a b. m. si ottiene una sostanza sotto forma di una resina gialla, che dopo lavata ed agitata un'altra volta con acqua calda, pesa umida gr. 12. La sciolgo a caldo in alcool e ottengo per raffreddamento una sostanza cristallizzata in aghi, che dopo una seconda purificazione fonde a 160°-161°.

Seccata a 100°-110° diede all'analisi:

I. Gr. 0,295 di sostanza fornirono gr. 0,2183 di AgBr.
II. Gr. 0,269 diedero secondo Zeisel gr. 0,253 di AgI.

Da cui in 100 parti:

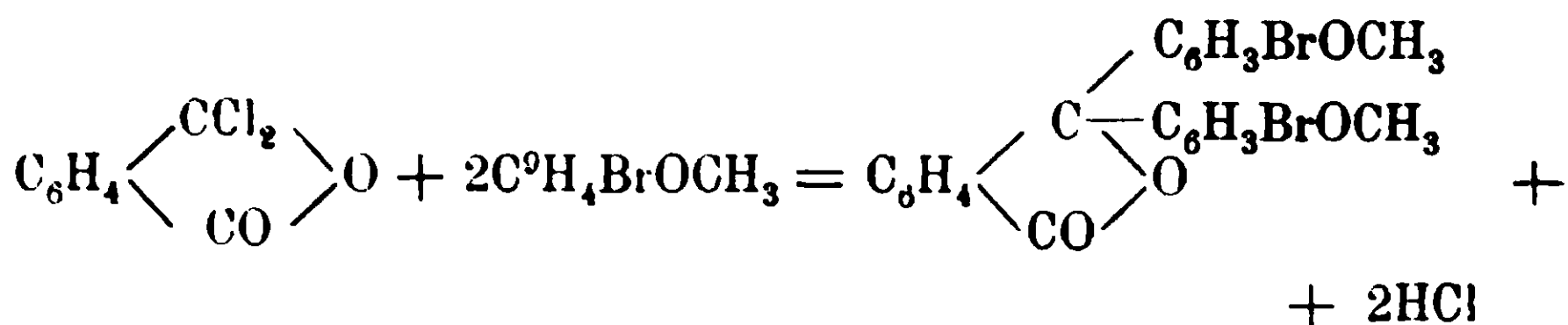
Br	31,48
OCH_3	12,35

Numeri che concordano colla formola $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ per la quale si scalcola:

Br	OCH_3
31,74	12,3

Questa sostanza si è formata in virtù della reazione:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + 2C^9H_4BrOCH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_6H_3BrOCH_3\\ -C_6H_3BrOCH_3\end{matrix}\\ CO\end{matrix}\right\rangle O +$$

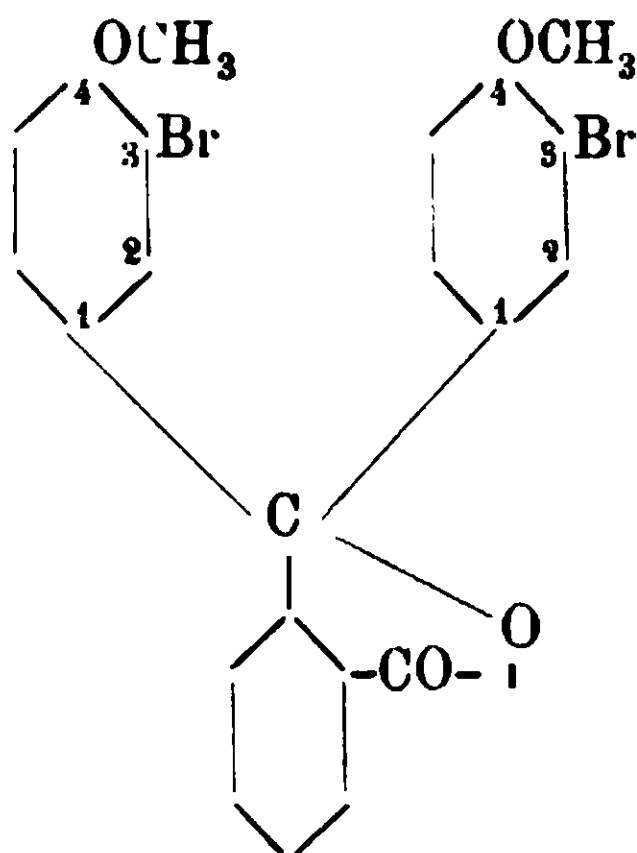
$$+ 2HCl$$

(1) Berichte 29, pag. 2598.
(2) Berichte 27 pag. 256.
(3) Liebigs Annalen 243 pag. 236.

Essa è identica a quella ottenuta per azione del bromo sopra l'etere dimetilico lattonico della fenolftaleina.

Ho determinato la solubilità di entrambi questi bromoderivati nella benzina alla stessa temperatura.

Gr. 8,6436 di soluzione satura a 17° di bromoderivato ottenuto per condensazione ha lasciato gr. 1,2186 di residuo secco a 100°-110°, per cui in 100 di soluzione si hanno 16,41 gr. di sostanza.

Gr. 8,700 di soluzione satura a 17° del bromoderivato ottenuto per sostituzione lasciarono gr. 1,281 di residuo secco a 100°-110°. Da cui in 100 di soluzione si hanno 17,2 di sostanza.

Considerando il diverso modo col quale fu ottenuto l'etere dimetilico della fenolftaleina bibromato ed essendo nella ftaleina, come ha dimostrato A. von Baeyer, l'ossidrile fenolico in posizione para rispetto al residuo ftalico, ad esso spetta evidentemente la seguente formola di costituzione:

Per azione dell' acido iodidrico D = 1,68 sopra il bibromoetere allo scopo di ottenere la bibromoftaleina, ho avuto una sostanza che si scioglie negli alcali con colore quasi eguale a quello della fenolftaleina. Dalla soluzione fatta a caldo nel carbonato sodico al 10 %, si ottiene per raffreddamento un precipitato, che sembra essere un sale di sodio. È solubilissima in tutti i solventi dai quali non cristallizza. Si ottiene in forma di polvere cristallina quasi incolora dall'alcool e acqua. Fonde fra 90°-100. Cristallizzata dall'alcool e acqua e seccata sopra l'acido solforico ha dato all'analisi:

C	50,14	50,46
H	3,10	2,98

Per la bilromoftaleina $C_{20}H_{12}Br_2O_4$ si calcola:

C	50,42
H	2,52

Siccome per il monoetere metilico di questa $C_{21}H_{14}Br_2O_4$ si calcola:

C	51,42
H	2,85

ed in un campione di un'altra preparazione ho avuto in un dosamento 2,62 °/₀ di OCH_3, è probabile che mi sia trovato in presenza di una mescolanza dei due corpi che non ho potuto separare per cristallizzazione frazionata: ritornerò pertanto su questo argomento quando avrò dati più sicuri.

Torino, Istituto Tecnico, 10 maggio 1897.

Ricerche nel gruppo degli isoossiazoloni

di R. SCHIFF e G. VICIANI.

(*Giunta l' 1 giugno 1897*).

Uno di noi [1] ha fatto vedere che per l'azione reciproca di quantità molecolari di etere acetacetico, anilina e cloridrato di idrossilamina, oltre a del cloridrato di anilina si formi l'ossima dell'etere acetacetico. Di questa ossima furono brevemente descritti alcuni derivati come l'anilide sua, il fenilidrazone del metilisoossiazolon e il benzilidenmetilisoossiazolon. Fu espressa la speranza che per l'azione combinata dell'anilina e del cloridrato di idrossilammina sugli eteri acetacetici sostituiti si sarebbe potuto ottenere tutta la serie dei metilisoossiazoloni sostituiti. Riferiamo qui intorno ad alcune esperienze fatte in questo senso.

Mescolando del cloridrato d'idrossilamina bagnato di poca acqua a quantità equimolecolari di anilina e di un etere acetacetico alchilsostituito (metil, etil, propil, dimetil o dietilacetacetico) e agitando per qualche tempo si ottiene in tutti i casi, generalmente con debole riscaldamento spontaneo, la reazione desiderata, la quale è completa quando tutta la massa è diventata un liquido

[1] Berichte di Berlino, XXVIII, p. 2731.

limpido e omogeneo. Si formano così le ossime corrispondenti agli eteri impiegati, ma giacchè non abbiamo ancora potuto ottenere allo stato cristallino che pochi dei vari derivati di questi, così riserbiamo questo capitolo per una futura memoria.

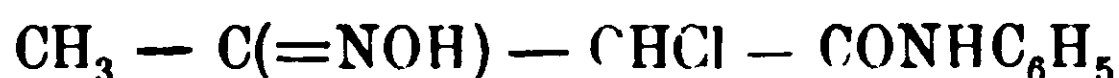
Derivati dell' etere α-cloroacetacetico.

A un peso molecolare di cloridrato d' idrossilamina, bagnato di così poco acqua da non sciogl ierlo completamente, si aggiunge un miscuglio equimolecolare di etere cloroacetacetico e di anilina. Si agita, raffreddando sempre, finchè tutta la massa sia liquida, limpida e omogenea. L' ossima

$$CH_3 - C(=NOH) - CHCl - COOC_2H_5.$$

così formata è oleosa e di difficile purificazione, perciò è più conveniente di prepararne subito l' anilide facendo la preparazione ora detta con due pesi molecolari di anilina.

Col riposo il liquido giallo bruno si solidifica quasi completamente dando una massa cristallina bianca che si lava con spirito al 50 $^0/_0$ e si purifica sciogliendola a freddo in pochissimo alcool metilico e aggiungendo alla soluzione filtrata un volume e mezzo di acqua fredda. Cristalli bianchissimi che fondono a 112^0 con decomposizione. È l'anilide cercata

$$CH_3 - C(=NOH) - CHCl - CONHC_6H_5$$

che si è formata dall'ossima e dalla seconda molecola di anilina con eliminazione di alcool.

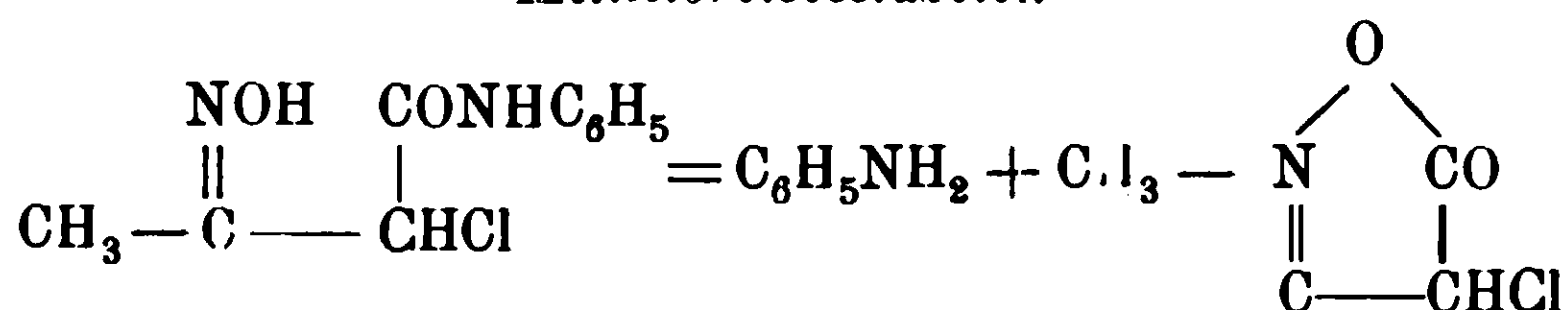
calcolato per $C_{10}H_{11}N_2O_2Cl$	C $^0/_0$ 53,09	H $^0/_0$ 4,86	Cl $^0/_0$ 15,66
trovato	C $^0/_0$ 53,03	H $^0/_0$ 5,23	Cl $^0/_0$ 15,37

Questa anilide è mediocremente solubile nell'acqua, più a caldo che a freddo, solubilissima nell' acetone e negli alcool, quasi insolubile nell' etere e nella benzina fredda, mediocremente in quella bollente.

La soluzione acquosa con cloruro ferrico dà una colorazione bleu intensa che sparisce a caldo. Bollita con acqua, e più ancora se bollita con potassa, manda forte odore di isocianuri, trattato in-

vece con potassa concentrata fredda si scioglie, per scindersi immediatamente in anilina e in

Metilcloroisossiazolon

$$\begin{array}{l} \mathrm{NOH} \quad \mathrm{CONHC_6H_5} \\ \;\;\| \qquad\quad | \\ \mathrm{CH_3-C-\!\!-CHCl} \end{array} = \mathrm{C_6H_5NH_2} + \mathrm{CH_3} - \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{CO} \\ \| \qquad\quad | \\ \mathrm{C-\!\!-CHCl} \end{array}$$

Per ottenere questo composto si tratta l'ossima-anilide descritta con potassa fredda al 15 % circa e titolata, si separa l'anilina formatasi coll'imbuto a chiavetta, si estrae con etere per togliere l'anilina sciolta nel liquido, si neutralizza esattamente con acido cloridrico diluito titolato, corrispondente al volume di potassa impiegato e si estrae replicatamente con etere.

L'etere scioglie una sostanza che ricristallizzata dalla benzina bollente si presenta in lunghi aghi incolori, solubili nei soliti solventi, affatto insolubili nella ligroina, che fondono a 86-87° e corrispondono alla formola soprascritta.

calcolato per $C_4H_4NO_2Cl$	C %	35,95	H %	2,99
trovato	C %	36,50	H %	3,25

La soluzione acquosa di questo corpo ha reazione nettamente acida. Non ne furono studiati i sali perchè non è facile avere quantità grandi di questo isoossiazolone. La preparazione sua non riesce bene che quando si lavori con molta cura e sopra piccole quantità alla volta.

Derivati dell'etere benzilacetacetico.

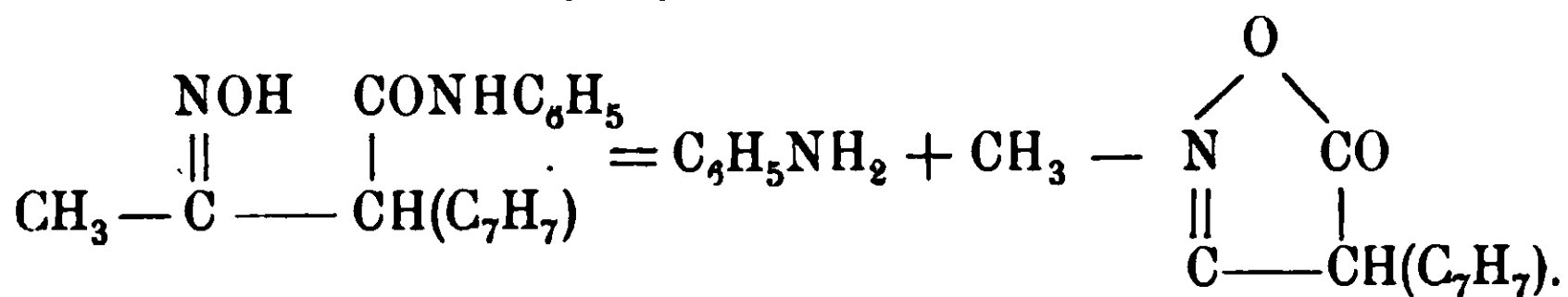
L'ossima dell'etere benzilacetacetico si forma facilmente per l'azione simultanea dell'etere benzilacetacetico e dell'anilina sul cloridrato d'idrossilamina mescolato a poca acqua. Rapidamente permettendo il riscaldamento spontaneo, lentamente se si raffredda la massa diventa tutta liquida e omogenea. Però l'ossima

$$CH_3 - C(NOH) - CH(C_7H_7) - COOC_2H_5$$

è un olio difficile a purificarsi. Abbiamo perciò tentato di ottenerne direttamente l'anilide usando nella preparazione due molecole di anilina.

Pare realmente che questa anilide si formi, ma quando la si vuole isolare si scinde subito in anilina e in

Metilbenzilisoossiazolon.

$$\begin{array}{lll} & NOH & CONHC_6H_5 \\ & \| & | \\ CH_3 - & C & \text{———} CH(C_7H_7) \end{array} = C_6H_5NH_2 + CH_3 - \begin{array}{ccc} & O & \\ / & & \backslash \\ N & & CO \\ \| & & | \\ C & \text{———} & CH(C_7H_7). \end{array}$$

Questo nuovo isoossiazolone si può preparare rapidamente e coo rendita circa uguale a quella teorica operando come segue:

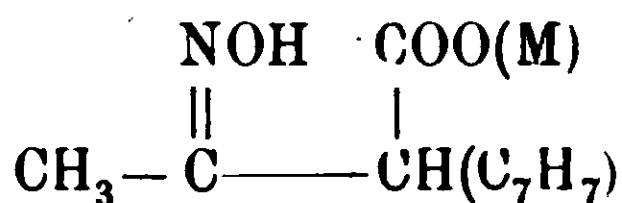
A un peso molecolare di cloridrato d'idrossilamina, bagnato di così poca acqua da non sciogliere completamente il sale, si aggiunge un peso mol. di etere benzilacetacetico e due pesi mol. di anilina. Si agita il miscuglio, senza raffreddarlo, fino a chiarificazione completa, si lascia in riposo per alcune ore e si aggiunge un peso mol. di acido cloridrico in soluzione diluita (al 3 o 4 $^0/_0$) titolata. Dopo pochi istanti si ottiene la sostanza in grossi cristalli incolori o appena gialli, la si lava con alcool al 50 $^0/_0$ e si ricristallizza sciogliendola a freddo nell'alcool metilico e aggiungendo alla soluzione un ugual volume d'acqua.

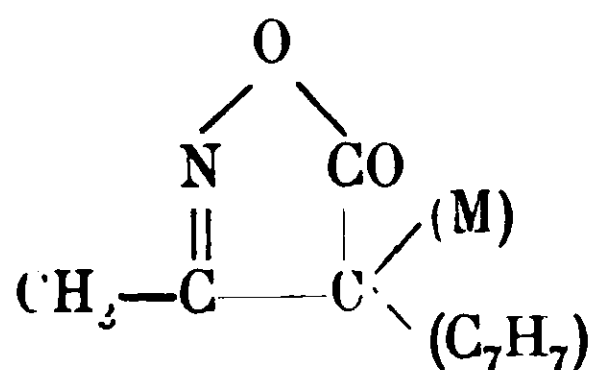
L'analisi conferma la formola soprascritta:

calcolato per $C_{11}H_{11}NO_2$	C $^0/_0$	69.84	H $^0/_0$	5,82
trovato	C $^0/_0$	70,00—70,15	H $^0/_0$	6,19—6,05.

Il metilbenzilisoossiazolon fonde a 106° senza decomposizione, è assai eolubi e nei solventi usuali, anche discretamente nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in grossi prismi vitrei. Ha proprietà spiccatamente acide e può formare due specie di sali.

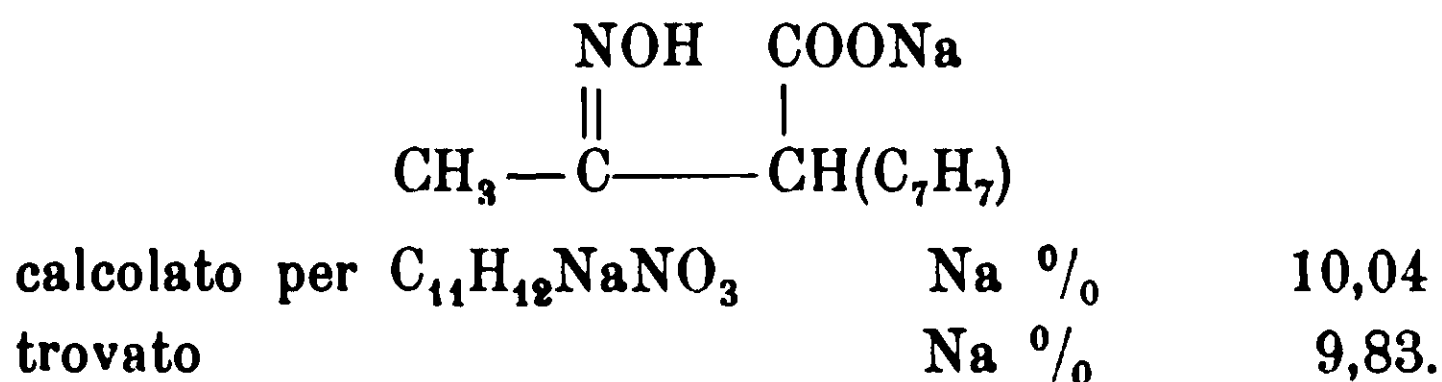
I sali coi metalli alcalini e alcalino-terrosi contengono una molecola d'acqua di più di quelli coi metalli pesanti. Pare che i primi debbano riferirsi al tipo idrolisato

$$\begin{array}{lll} & NOH & COO(M) \\ & \| & | \\ CH_3 - & C & \text{———} CH(C_7H_7) \end{array}$$

e invece si secondi al tipo col nucleo intatto

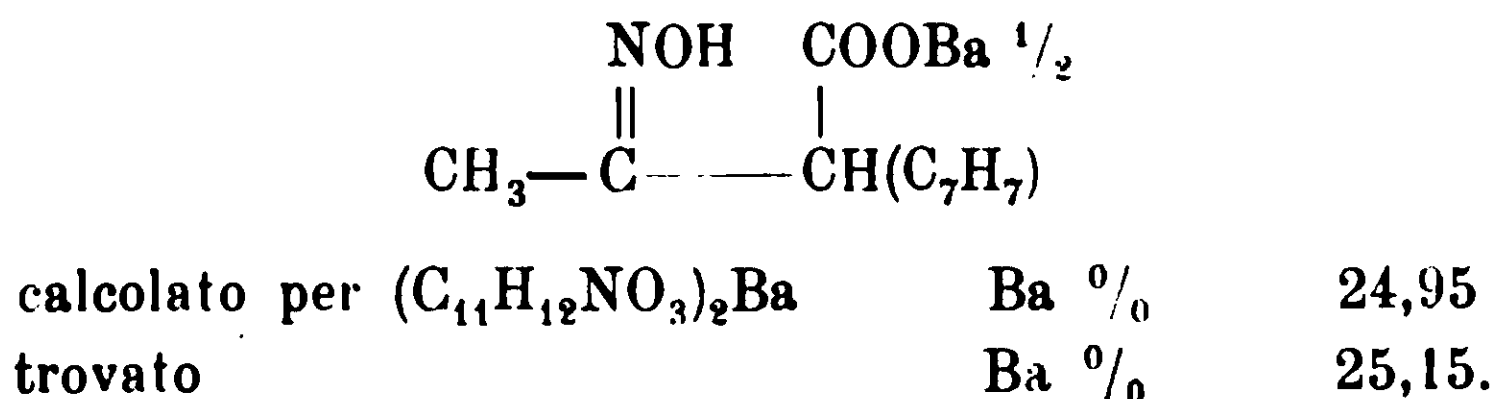
$$\begin{array}{lcccl} & & O & & \\ & / & & \backslash & \\ & N & & CO & \\ & \| & & | & \diagup (M) \\ CH_3 - & C & \text{———} & C & \\ & & & & \diagdown (C_7H_7) \end{array}$$

Del primo tipo abbiamo studiato i sali di sodio e di bario, del secondo quelli di argento, di piombo e di rame.

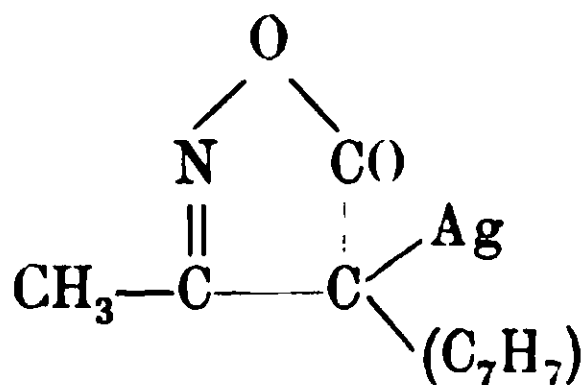
Sale di sodio. Alla soluzione del benzilmetilisoossiazolone in alcool assoluto freddo si aggiunge una soluzione alcoolica di sodio contenente un poco più della quantità richiesta di metallo. Rimanendo tutto disciolto si precipita l' eccesso di sodio con una corrente di anidride carbonica secca, si filtra e si fa evaporare nel vuoto. Polvere bianca non igroscopica. Il sale appartiene al tipo idrolisato

$$\begin{array}{ccc} & NOH & COONa \\ & \| & | \\ CH_3 - & C \text{———} & CH(C_7H_7) \end{array}$$

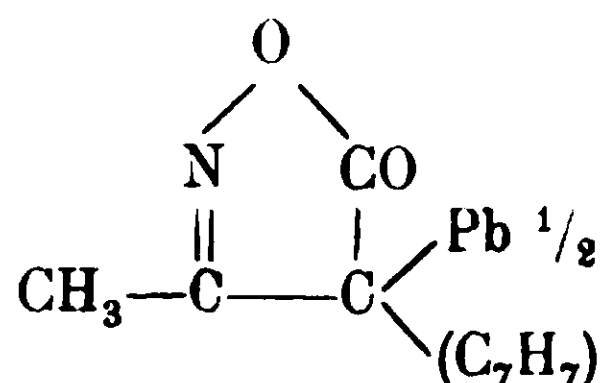
calcolato per $C_{11}H_{12}NaNO_3$	Na $^0/_0$	10,04
trovato	Na $^0/_0$	9,83.

Sale di bario. Una soluzione di metilbenzilisoossiazolon nell'ammoniaca diluita si fa bollire per scacciare l'eccesso di base, si aggiunge acqua di barite, si scalda di nuovo e dopo raffreddamentô si tratta con una corrente di anidride carbonica. Il liquido filtrato e ridotto a piccolo volume si abbandona alla cristallizzaziene sotto una campana nel vuoto. Si ottiene un sale bianco, cristallino che corrisponde al tipo idrolisato

$$\begin{array}{ccc} & NOH & COOBa\ ^1/_2 \\ & \| & | \\ CH_3 - & C \text{———} & CH(C_7H_7) \end{array}$$

calcolato per $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ba$	Ba $^0/_0$	24,95
trovato	Ba $^0/_0$	25,15.

Sale di argento. Precipitato bianco assai stabile alla luce che si ottiene dalla solúzione del sale ammonico per aggiunta di nitrato d' argento. Il sale appartiene al tipo a nucleo intatto

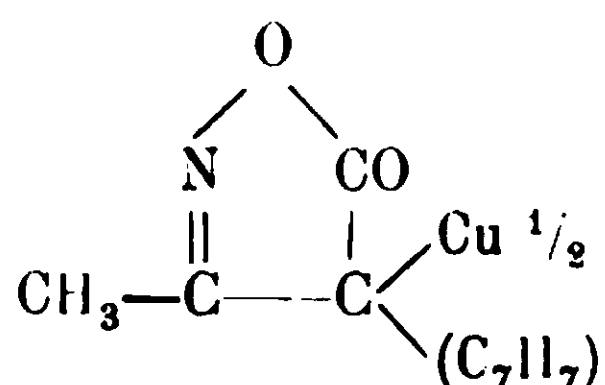
$$\begin{array}{ccccc} & & O & & \\ & / & & \backslash & \\ & N & & CO & \\ & \| & & | & \diagup Ag \\ CH_3 - & C & \text{———} & C & \\ & & & & \diagdown (C_7H_7) \end{array}$$

calcolato per $C_{11}H_{10}NO_2Ag$	Ag $^0/_0$	36,48
trovato	Ag $^0/_0$	36,33.

Sale di piombo. Preparazione analoga alla precedente. Tipo a nucleo chiuso

```
          O
        /   \
      N      CO
      ||     |   ,Pb 1/2
CH3—C———C<
                 \(C7H7)
```

calcolato per $(C_{11}H_{10}NO_2)P6$	P6 %	35,50
trovato	P6 %	35,88.

Sale di rame. È un precipitato voluminoso verde oliva. Quando è asciutto, a polverizzarlo diventa talmente elettrico che appena toccato schizza in tutte le direzioni, dimodocchè non si può introdurlo nel crogiuolo o nei tubi. Questo inconveniente si evita mettendo il sale bagnato, appena filtrato, nel crogiuolo pesato, asciugando a 110° fino a peso costante e bruciandolo.

Tipo a nucleo chiuso

```
          O
        /   \
      N      CO
      ||     |   ,Cu 1/2
CH3—C———C<
                 \(C7H7)
```

calcolato per $(C_{11}H_{10}NO_2)_2Cu$	Cu %	14,41
trovato	Cu %	14,52

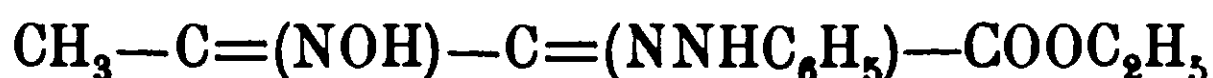
Idrazoni del metilisoossiazolon.
Fenilidrazone.

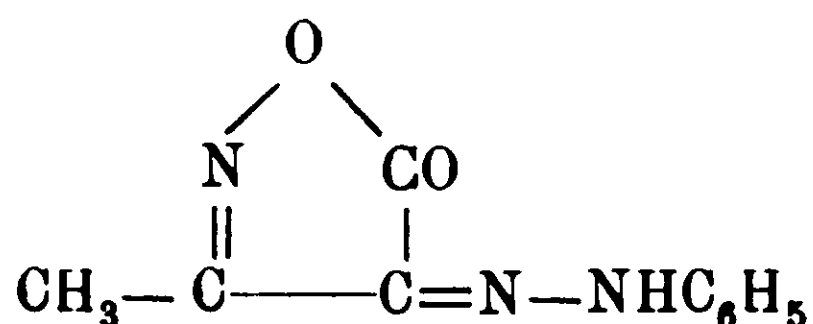
La preparazione del fenilidrazone del metilisoossiazolon fu già brevemente indicata da uno di noi [1].

Un miscuglio di etere acetacetico (1 mol.) e di anilina (1 mol.) si scioglie in una soluzione di cloridrato d'idrossilamina (1 mol.), si raffredda e si aggiunge un peso molecolare di acido cloridrico

(1) Berichte di Berlino, XXVIII, p. 2732.

in soluzione titolata diluitissima e inoltre del nitrito potassico (1 mol.) pure in soluzione diluita. Il fenilidrazone si deposita lentamente in cristalli giallo-rossi. La sua formazione è facile a intendersi: etere acetacetico, anilina e cloridrato d'idrossilamina danno cloridrato d'anilina e ossima dell'etere acetacetico, cloridrato d'anilina e acido nitroso danno cloruro di azobenzina e questo coll'ossima forma il fenilidrazono dell'ossima dell'etere acetacetico

$$CH_3-C=(NOH)-C=(NNHC_6H_5)-COOC_2H_5$$

che perde subito una molecola d'alcool e si trasforma nel fenilidrazone del metilisoossiazolon:

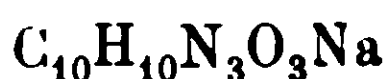
```
          O
         / \
        N   CO
        ||  |
CH3— C——C=N—NHC6H5
```

Questo, quando è completamente puro e ricristallizzato più volte prima dall'alcool, poi dalla benzina (cristalli gialli) o dall'alcool amilico (cristalli rossi) fonde a 192° con decomposizione, mentre prima si era indicato 190°.

L'analisi conferma la formola data:

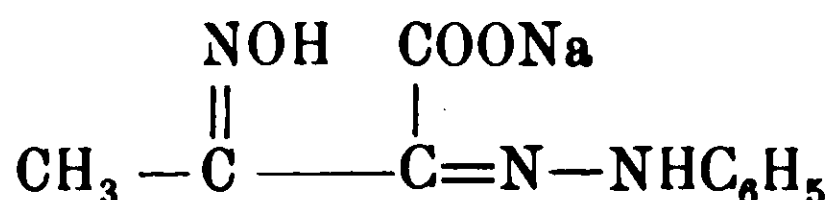
calcolato per $C_{10}H_9N_3O_2$	C %	59,11	H %	4,43
trovato	C %	59,29	H %	4,58.

La natura di questo composto come idrazone e non come azocomposto viene confermata dal fatto che se, invece di fare la reazione descritta coll'etere acetacetico, la si fa invece con etere metil- etil- o con qualunque altro etere acetacetico sostituito non si ricava traccia di un composto analogo.

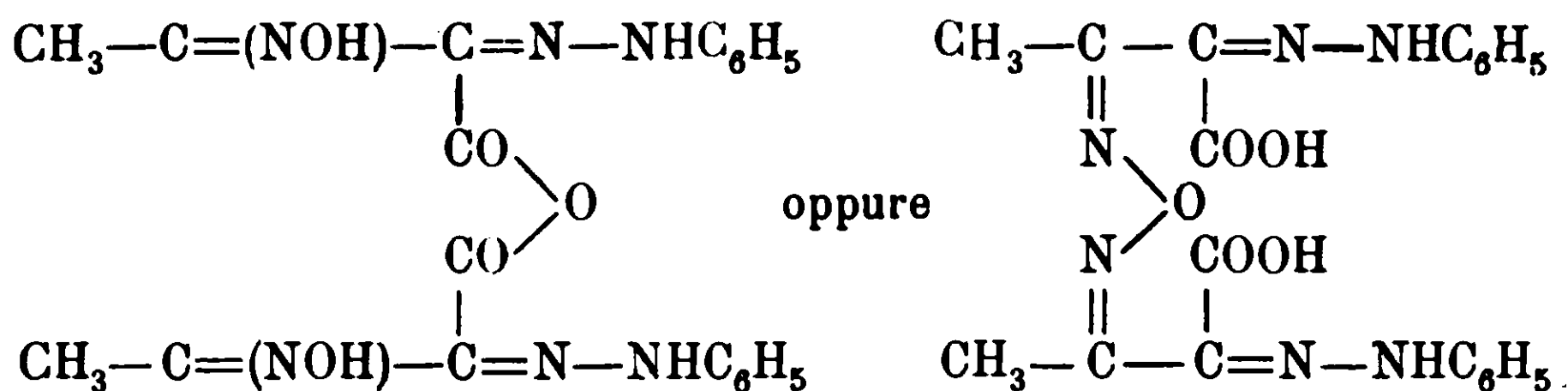
Questo fenilidrazone ha proprietà acide, si scioglie nella soda caustica calda e col raffreddamento cristallizza il sale sodico giallo-rossiccio, poco solubile nel liquido alcalino, solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. Lo si può ricristallizzare dalla benzina bollente addizionata di un poco di alcool assoluto. Il sale corrisponde alla formola

$$C_{10}H_{10}N_3O_3Na$$

calcolato	Na %	9,46
trovato	Na %	9,53

Si vede dunque che sciogliendosi negli alcali, l' isoossiazolone apre il suo nucleo per entrata di una molecola d' acqua formando dei sali dell' ossima dell'acido fenilidrazonacetacetico

```
         NOH   COONa
          ||     |
CH3 — C ———— C=N—NHC6H5
```

Poteva credersi che cogli acidi minerali questo sale avrebbe fornito l' isoossiazolone primitivo, ma invece ottenemmo un prodotto simile bensì, ma più giallo e che anche con ripetute cristallizzazioni non alzava il suo punto di fusione al di là di 185 gradi mentre il prodotto di partenza fondeva a 192. Credevamo dapprima di avere operato una stereoisomerizzazione, cosa già osservata alcune volte per degli idrazoni, ma uno studio più attento ci ha disingannati.

Il nuovo composto contiene mezza molecola d' acqua di più del primitivo e quest' acqua non è scacciabile anche con prolungato riscaldamento a 120-130 gradi. Nel sale sodico, come si è fatto vedere, il nucleo si è aperto per idrolisi e per azione degli acidi pare che non si verifichi una eliminazione di acqua nell'interno di ogni molecola col ritorno al nucleo primitivo, ma che due molecole con perdita di una molecola d' acqua si siano condensate formando un prodotto che probabilmente corrisponderà a una delle seguenti formole:

```
CH3—C=(NOH)—C=N—NHC6H5              CH3—C — C=N—NHC6H5
             |                          ||   |
             CO\                        N\  COOH
                >O        oppure          >O
             CO/                        N/  COOH
             |                          ||   |
CH3—C=(NOH)—C=N—NHC6H5              CH3—C—C=N—NHC6H5
```

calcolato per $(C_{10}H_9N_3O_2)_2H_2O$	C % 56,60		H % 4,71
trovato	C % 56,46—56,39		H % 5,11—4,94

L' interpretazione data alle osservazioni viene confermata dal fatto che facendo bollire con anidride acetica l' acido idrato riottenuto dal sale sodico e che mostra il punto di decomposizione 185°, esso si scioglie e dal liquido rosso, per aggiunta di alcool, si ottengono cristalli ranciati che si decompongono a 192° e che sono il fenilidrazone del metilisoossiazolone primitivo, rigenerato con perdita di quella mezza molecola di acqua.

L' analisi diede i seguenti risultati:

calcolato per $C_{10}H_9N_3O_2$	C %	59,11	H %	4,43
trovato	C %	59,19	H %	4,76

Cercando sempre di scoprire delle stereoisomerie in questo gruppo di corpi abbiamo voluto indagare se, invece di fare agire i diazosali sopra l' ossima dell' etere acetacetico, si facesse agire l' idrossilamina sul fenilidrazone dell' acido acetacetico (il cosìdetto acido fenilazoacetacetico), si otterrebbero prodotti identici o isomeri (vedi a lato).

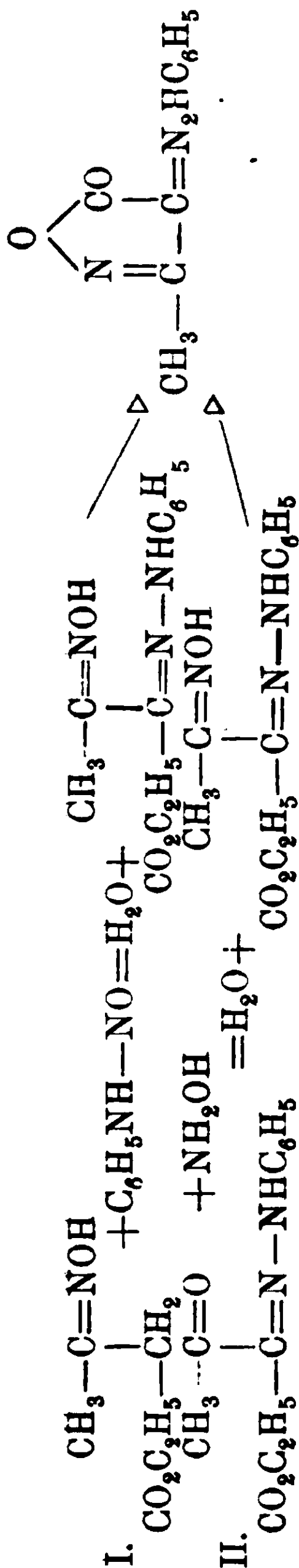
$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CO_2C_2H_5-CH_2 \end{matrix} + C_6H_5NH-NO = H_2O + \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CO_2C_2H_5-C=N-NHC_6H_5 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\ \begin{matrix} CH_3-C=O \\ | \\ CO_2C_2H_5-C=N-NHC_6H_5 \end{matrix} + NH_2OH = H_2O + \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CO_2C_2H_5-C=N-NHC_6H_5 \end{matrix}$$

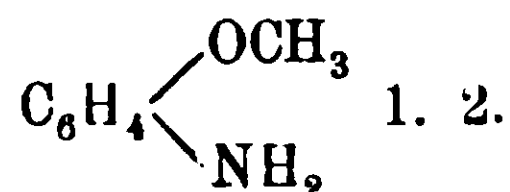
$$\triangle \quad O\begin{matrix} \diagup CO-C=N_2HC_6H_5 \\ \diagdown N=C-CH_3 \end{matrix} \quad \triangle$$

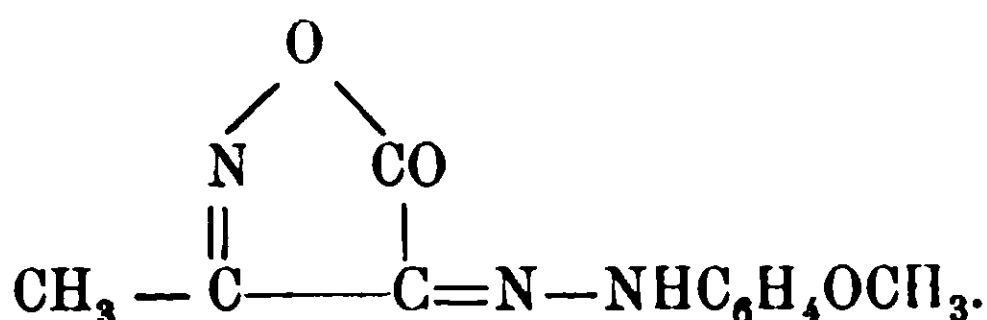
Facemmo dunque agire l' idrossilamina sulla soluzione sodica dell' acido fenilidrazonacetacetico e acidificando il liquido dopo la reazione ottenemmo una sostanza gialla che purificata fondeva a 184 gradi e che si mostrò in tutti i punti identica all'acido semiidratato ora descritto che si ottiene precipitando cogli acidi le soluzioni alcaline del metilisossiazolonfenilidrazone.

calcol. per $C_{10}H_9N_3O_2)_2H_2O$	C %	56,60	H %	4,71
trovato	C %	56,48	H %	5,09

Questa formazione di idrazoni semiidratati per decomposizione delle soluzioni alcaline degli idrazoni non è generale per tutti i termini della serie che abbiamo preparati, però in qualche caso abbiamo potuto constatare fenomeni analoghi a quelli qui descritti.

Ortoanisilidrazone.

Quando nella preparazione del fenilidrazone si sostituiscono all'anilina altre basi aromatiche si ottengono facilmente gli altri idrazoni del metilisoossiazolon. Così colla ortoanisidina

$$C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ NH_2 \end{cases} \quad 1.\ 2.$$

si ottiene una sostanza giallo-ranciata che purificata per cristallizzazioni dall'alcool fonde a 172-173 gradi decomponendosi. E l'ortoanisilidrazone del metilisoossiazolone.

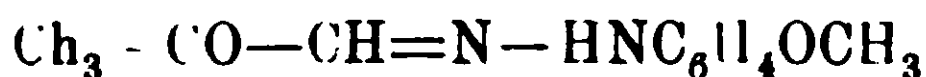
```
           O
         /   \
        N     CO
        ||    |
CH3 — C —— C=N—NHC6H4OCH3.
```

calcolato per $C_{11}H_{11}N_3O_3$	C %	56,65	H %	4,71
trovato	C %	56,65	H %	4,82.

Questo composto ha proprietà analoghe a quelle del fenilidrazone sopra descritto. Il suo sale sodico è pochissimo solubile nei liquidi alcalini. Decomponendolo con un acido si ottiene un corpo molto simile al primitivo. Il suo colore é un poco più chiaro e il suo punto di fusione un poco più basso (170), ma queste differenze insensibili non potrebbero certamento farlo credere diverso dal primo. Però ciò non ostante l'analisi fa vedere che anche qui sopra due molecole vi è una molecola di acqua in più e che si tratta dunque di un fenomeno simile a quello sopra descritto.

Per assicurarci di questo fatto abbiamo voluto fare la controprova già fatta per il fenilidrazone, preparando questo composto anche per l'azione dell'idrossilamina sulla soluzione sodica dell'ortoanisilidrazone dell'acido acetacetico. Quest'ultimo corpo, ancora non descritto, fu preparato come segue:

A un peso molecolare di ortoanisidina sciolto in due pesi mol. di acido cloridrico diluito e titolato si mescola un peso mol.

di nitrito sodico diluitissimo e poi, sempre raffreddando bene, si aggiunge un peso mol. di etere acetacetico sciolto in un peso mol. di idrato sodico diluitissimo. L'idrazone precipita subito in forma di una massa cristallina voluminosa aranciata che presto diventa rossa. Unimmo il precipitato lavato a un eccesso di soluzione sodica al 7 %circa, coll'intenzione di sciogliere l'acido per poi fare agire l'idrossilamina sul sale disciolto. Difatti, scaldando a bagno maria, da principio la sostanza si scioglie, ma prima che sia sparita tutta, il liquido s'intorbida e precipita un composto rosso ben cristallizzato, che anche per lungo riscaldamento nella soluzione alcalina non cambia più. Separato e ricristallizzato dall'alcool, si presenta in grossi aghi splendenti rosso-violacei che fondono a 150 gradi e non sono altro che l'ortoanisilidrazone dell'acetone ordinario

$$CH_3-CO-CH=N-HNC_6H_4OCH_3$$

formatosi per eliminazione di anidride carbonica dall'anisilidrazone dell'acido acetacetico.

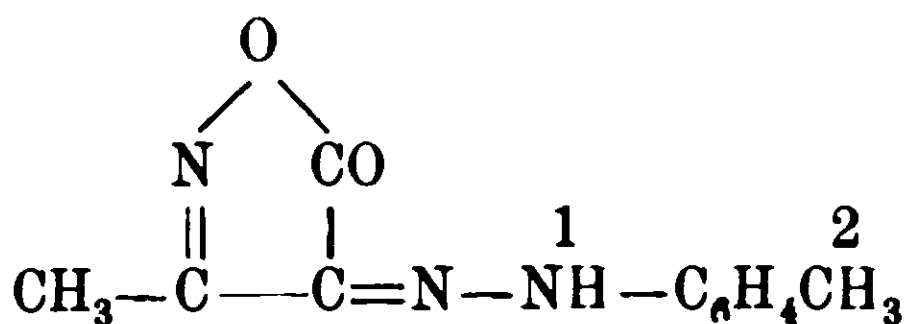
L'analisi diede i seguenti risultati:

calcolato per $C_{10}H_{12}N_2O_2$	C %	62,50	H %	6,25
trovato	C %	62,65	H %	6,65.

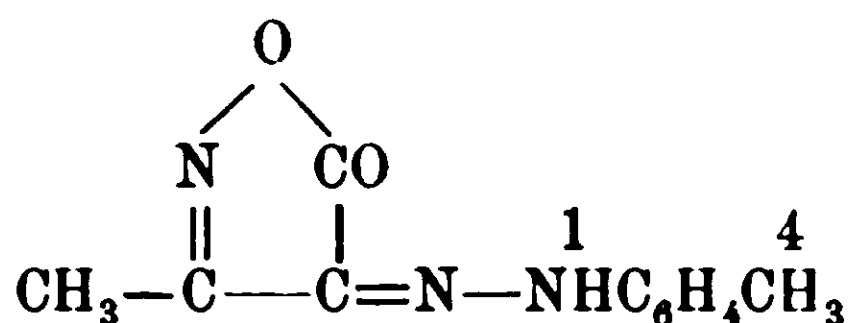
Nelle acque madri alcaline di questo corpo, gli acidi minerali produssero difatti una effervescenza dovuta all'anidride carbonica staccatasi nella reazione.

Ortotoluil-idrazone.

Usando l'ortotoluidina nella reazione generale si ottiene un prodotto giallo che ricristallizzato dall'alcool fonde a 154-55° e corrisponde alla formola

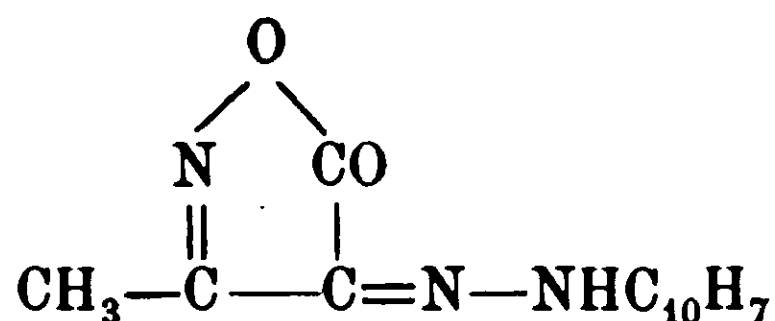
```
          O
         / \
        N   CO
        ||  |         1     2
   CH3—C——C=N—NH—C6H4CH3
```

calcolato per $C_{11}H_{11}N_3O_2$	C %	60,82	H %	5,06
trovato	C %	60,86	H %	5,09.

Paratoluilidrazone.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; O \\ \quad\quad / \;\; \backslash \\ \quad\;\; N \quad CO \\ \quad\;\; \| \quad\;\; | \qquad\quad 1 \qquad\; 4 \\ CH_3-C-C=N-NHC_6H_4CH_3 \end{array}$$

Sostanza gialla, cristallizza benissimo dalla benzina. Punto di fusione e decomposizione 202.

calcolato per $C_{11}H_{11}N_3O_2$	C %	60,82	H %	5,06
trovato	C %	60,79	H %	5,12

α-Naftilidrazone.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; O \\ \quad\quad / \;\; \backslash \\ \quad\;\; N \quad CO \\ \quad\;\; \| \quad\;\; | \\ CH_3-C-C=N-NHC_{10}H_7 \end{array}$$

Colore rosso-mattone. Dalla benzina cristalli che fondono a 168-170°

calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_2$	C %	66,40	H %	4,34
trovato	C %	66,74—66,76	H %	4,56—4,87

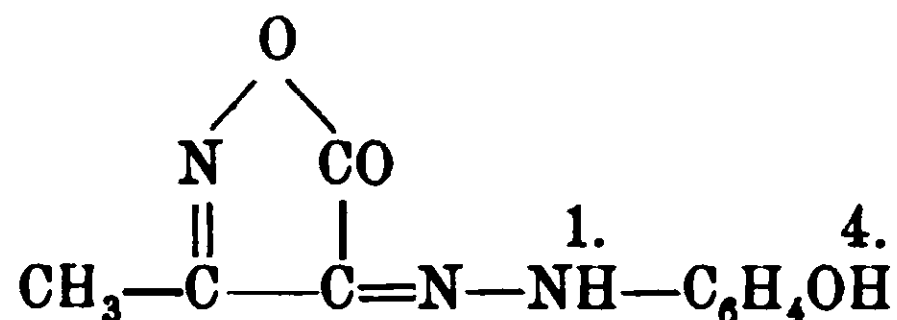
β-Naftilidrazone.

Sostanza isomera all' antecedente. Cristalli rossi che si purificano dalla benzina. Fondono a 200°

calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_2$	C %	66,40	H %	4,34
trovato	C %	66,46	H %	4,52

Paraossifenilidrazone.

Partendo dall'amidofenol 1. 4. libero preparammo ancora il paraossifenilidrazone del metilisossiazolon

```
              O
             / \
            N   CO
            ||  |    1.     4.
    CH3—C——C=N—NH—C6H4OH
```

È una bella sostanza che dall' alcool amilico si separa in cristalli di color rosso acceso. Punto di fusione 219-20°. Non fu possibile analizzarla, essendo esplosiva o almeno tanto deflagrante che le combustioni andarono perdute.

Pisa. Aprile 1897.

Analisi di alcune varietà di serpentino;

del Dr. GINO TURI.

(*Giunta il 20 maggio 1897*).

Fra le molte varietà di serpentino della Toscana vanno notate per la singolarità delle tinte loro quelle designate comunemente col nome di Ranocchiaie, nelle quali alternano colorazioni biancastre e verdi di vario tuono, ora a chiazze, ora a strisce, richiamanti nel loro insieme l'immagine della pelle delle ranocchie, onde il nome.

A me parve che non dovesse essere scevro d'interesse lo studio chimico di queste rocce, inteso a rilevarne le differenze fra le parti loro diversamente colorate; e poichè nel Museo Geologico di Pisa se ne ha abbondante raccolta di svariati esemplari, m'indussi anche per la copia del materiale a tentare la prova.

Le rocce provengono tutte da vari luoghi adiacenti all' Impruneta presso Firenze, località ove se ne hanno molte e bellissime;

e scelti opportunamente gli esemplari, usai ogni cura per separare le parti diversamente colorate in bianco e in verde, scostando dopo una prima separazione con una lente d'ingrandimento i pezzi che non presentavano la désiderata apparenza di omogeneità di struttura.

Allo studio chimico ha preceduto lo studio microscopico dei diversi esemplari tagliati in sottili sezioni in direzioni diverse e questo si riassume brevemente in ciò che segue.

In generale si può dire che il Serpentino dell'Impruneta trae la sua origine dalla alterazione di rocce pirosseniche piuttostoche peridotiche come di sovente accade, giacchè di rado vi si riscontra quella struttuıa a maglie caratteristica del peridoto che si è alterato, predominandovi invece quella lamellare, minuta sericea a pennacchi, ora più grossolana in fòggia di gradinata, ora in forma di reticolato quasi rettangolare.

Il colore del minerale varia dal verde scuro al bianco verdastro. La parte bianca resulta di serpentino puro ed in esso predomina la struttura minuta sericea. Alcune laminette di bastite vi sono intercalate ora con i caratteri propri della specie, ora che fanno passaggio gradatamente al serpentino. Il crisotilo anch'esso non raro in sottili vene attraversa tutta la massa.

Qualche altra laminetta ha i caratteri del diallagio.

Nella parte bianca scarseggiano le granulazioni di magnetite e di oligisto; qualche volta però vicinissime l'una all'altra formano delle linee che s'intersecano fra loro e includono come in un reticolato il minerale bianco.

Nella parte verde le granulazioni di magnetite e di oligisto abbondano e sono tanto vicine fra loro che per piccolo ingrandimento appaiono come macchie nere; spesso in corrispondenza di queste macchie il colore verde del minerale si cambia in rossastro; la sua struttura poi lungi dall'essere minuta sericea è invece più grossolana e compatta.

A questi caratteri differenziali nella struttura si associano quelli derivanti dal diverso modo di comportarsi all'azione del calore, difatti la parte bianca non cambia di colore quando venga arroventata in un crogiuolo di platino e accusa una perdita di acqua del 14, 28 $^0/_0$; la parte vede invece quando sia arroventata assume un colore giallastro e dà una perdita del 13, 35 $^0/_0$. Le

due parti differiscono adunque anche per la quantità di acqua che tengono combinata.

Non minore è la differenza nel peso specifico che nella parte bianca, fatta la media di quattro determinazioni, viene uguale a 2, 50, mentre nella parte verde a 2, 68.

Riguardo poi alla durezza è da notare che la parte verde riga bene la calcite ed è rigata dalla fluorina, quindi la sua durezza può ritenersi uguale a 3, 5, mentre la parte bianca riga bene il gesso ed è rigata dalla calcite, quindi la sua durezza verrebbe uguale a 2, 5.

Le due parti della roccia non mostrano uguale comportamento quando sono sottoposte all'azione degli acidi.

Due grammi della parte bianca sospesi in 20 cc. di acqua sono decomposti a caldo da 15 cc. di acido cloroidrico (d. 1, 12) restando indisciolta una piccola quantità di silice sotto forma di polvere bianca.

L'acido cloridrico fumante decompone la parte bianca anche a freddo ed in breve tempo.

Due grammi della parte verde sospesi in 20 cc. di acqua sono parzialmente attaccati da 15 cc. di acido cloridrico (d. 1, 12); resta indisciolto un residuo grigio-scuro il quale viene decomposto per prolungata ebollizione con acido cloridrico concentrato restando indisciolta la silice bianca polverulenta.

Metodo analitico

Col metodo analitico ordinario ho determinato la composizione complessiva della roccia, vale a dire senza distinguere la varietà bianca dalla verde; e dalle quattro analisi eseguite su quattro esemplari mi risulta che nella roccia sono contenuti i seguenti elementi: Silicio, Ferro, Magnesio, Cromo, Calcio (tracce), Sodio (tracce).

È da notare come in tre esemplari la presenza del cromo non fu avvertita, mentre in uno apparve evidentissima tanto che ne fu fatta anche la determinazione quantitativa.

L'analisi quantitativa fu eseguita separatamente sulle due varietà

bianca e verde di ciascun esemplare usando il seguente procedimento.

Fu tenuto il minerale per un'ora in una stufa ad aria calda alla temperatura di 105^0-110^0 per eliminare l'acqua igroscopica, ne fu pesato un grammo e fu scaldato per un certo tempo al calore rosso in un crogiuolo di platino, fu pesato di nuovo il minerale e dalla perdita di peso fu dedotta la quantità di acqua combinata.

Il minerale privato di acqua fu scomposto con acido cloridrico concentrato, eliminato l'eccesso a b. m. e scaldato il residuo in una stufa a 120^0, dopo fu separata la silice dalla parte solubile, seccara convenientemente e pesata.

Fu precipitato il ferro con idrato ammonico in presenza di una grande quantità di cloruro ammonico a causa del magnesio e questo allo stato di fosfato ammonico-magnesiaco e pesato a pirofosfato.

La determinazione del cromo in quella varietà che ne conteneva, fu fatta prendendo una maggiore quantità di minerale e seguendo le indicazioni date a questo proposito nel trattato di analisi di Stanislas Mounier.

La determinazione dell' ossido ferroso indipendentemente da quella dell'ossido ferrico fu fatta sciogliendo una determinata quantità di serpentino nell'acido cloridrido in un'atmosfera di anidride carbonica e aggiungendo una soluzione titolata di permanganato potassico.

Ecco il quadro delle otto analisi eseguite su quattro esemplari che provengono i due primi (A e B) dal Poggio dei Sassi Neri e gli altri due (C e D) dalla Miniera dell'Impruneta.

Componenti su 100 parti	A minerale		B minerale		C minerale		D minerale	
	bianco	verde	bianco	verde	bianco	verde	bianco	verde
Acqua. . . .	13,40	12,65	13,70	12,80	13,02	12,06	12,85	11,70
Anidride Silicica	42,00	39,55	42,80	43,87	41,04	42,56	40,92	42,12
Ossido ferroso .	2,30	6,49	3,42	2,45	1,53	3,02	2,45	4,80
Ossido ferrico .	5,75	7,86	5,09	10,75	4,60	8,34	4,32	7,05
Magnesia. . .	36,40	32,53	33,94	29,36	39,03	33,60	39,05	33,15
Ossido cromico.	00,00	00,00	00,00	00,00	00,00	00,20	00,00	00,28
	99,85	99,08	98,95	99,23	99,22	99,78	99,59	99,10

Dal presente quadro si rileva come i resultati dell'analisi confermino le osservazioni al microscopio, quelle del peso specifico, della durezza etc.

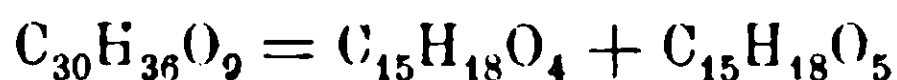
La parte bianca della ranocchiaia è più ricca in acqua e magnesia, più povera in ferro e quindi inversamente per la parte verde che sola contiene cromo dosabile e contiene quindi più parti eterogenee alla tipica costituzione della specie; ma l'una e l'altra, astrazione dalla variabilità del ferro che in entrambi è prodotto della decomposizione del minerale originario e straniero al serpentino con cui si associa, si accostano grandemente a quella costituzione.

Si tratta quindi sempre di serpentino e la diversa ricchezza in ferro dei minerali pirossenici e peridotici che costituiscono l'originaria roccia, se non anche una particolare distribuzione dei prodotti di alterazione, ci possono facilmente spiegare l'irregolare apparenza di questa roccia la quale a prima vista potrebbe ritenersi costituita da specie diverse di minerali.

Sulla formola di costituzione dell'ossisantonina.

Prima nota di D. LO MONACO.

Il professore Jaffé nel 1890 ([1]) descrisse una sostanza estratta dalla urina di cani, ai quali per parecchi mesi aveva somministrato uno o due grammi al giorno di santonina. Questo nuovo prodotto chiamato da lui santogenina si presenta in cristalli bianchi splendenti, poco solubili nell'acqua, nell'alcool, nel cloroformio e nell'etere; molto solubili invece a caldo nell'acido acetico e negli alcali. La santogenina devia a sinistra la luce paralizzata e fonde a 279-280°. La formola grezza dedotta dall'analisi elementare è $C_{30}H_{36}O_9$; però la determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult dimostrò che la santogenima ha una formola eguale alla metà di quella su notata. Questa diversità di risultati mise in imbarazzo il Jaffé, il quale, non potendo dividere in due la formola trovata, a causa degli atomi dispari di ossigeno che essa contiene, concluse emettendo l'ipotesi che questa nuova sostanza fosse un miscuglio di un'ossisantonina con una diossisantonina:

$$C_{30}H_{36}O_9 = C_{15}H_{18}O_4 + C_{15}H_{18}O_5$$

Di queste conclusioni non poteva contentarsi il Jaffé; ed infatti egli ritorna su questo argomento in un'ulteriore comunicazione ([2]) affermando che, dopo aver cristallizzata ancora parecchie volte la santogenina dall'alcool caldo, l'analisi di essa conduce alla formola $C_{15}H_{18}O_4$ cioè a un'ossisantonina.

Dimodochè le suddette ricerche del prof. Jaffé dimostrano che la santonina, introdotta nell'organismo, si elimina con le urine subendo un processo di ossidazione. L'importanza chimica che presenta questo processo è del più alto grado, perchè dalla santo-

([1]) Zeitschr. f. klim. med. XVII Suppl. p. 7.

([2]) Zeitsch. f. Phys. Chemie 22, 538.

nina sottoposta all'azione degli ossidanti finora non si sono ottenuti che prodotti di decomposizione; l'organismo animale quindi riesce a risolvere un problema che aveva finora affaticato i chimici che si sono occupati di questo argomento.

Gli studi precedenti a quelli del Jaffé sui prodotti di eliminazione della santonina nell'organismo animale si riducono alla già nota colorazione gialla la quale appare nell'urina dopo la somministrazione di questa sostanza, e che si cambia in rosso porpora con l'aggiunta di alcali. A nessuno però è riuscito isolare il rosso santonico allo scopo di farne uno studio esatto.

Le ricerche su questo argomento si limitano ad alcune reazioni per mezzo delle quali la colorazione santonica può essere differenziata da simili pigmenti urinosi che si hanno dopo l'uso di senna e di rabarbaro [1].

Per quanto si riferisce alla formula di costituzione della ossisantonina, il prof. Jaffé è riuscito a dimostrare soltanto che in questa sostanza il gruppo lattonico della santonina rimane inalterato. Difatti l'ossisantonina si scioglie a caldo nella soluzione di soda dando sali dell'*acido ossisantoninico*, tra i quali il prof. Jaffé analizza quello di bario. Se poi dopo sciolta si acidifica la soluzione con acido solforico, l'ossisantonina riprecipita allo stato di anidride, in parte subito, in parte dopo qualche tempo.

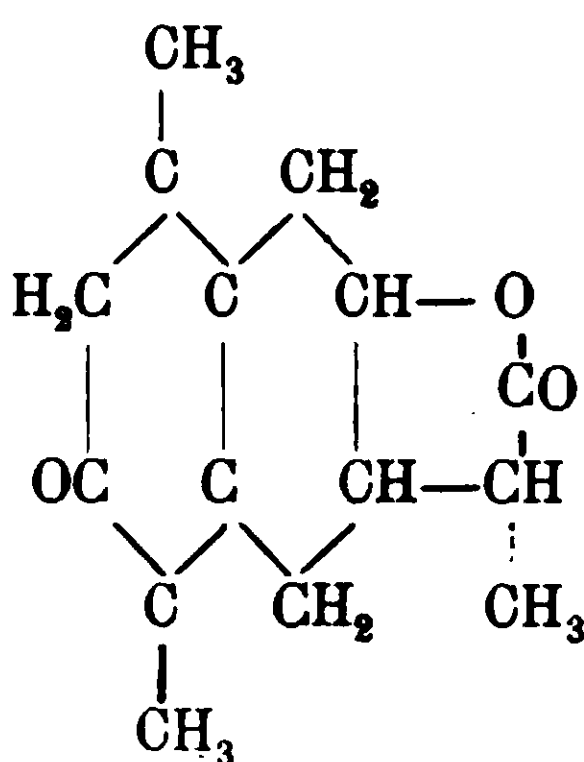
Trova poi che fra le sostanze ossidanti l'acido nitrico diluito è quello che l'attacca più facilmente, mentre il permanganato di potassio in soluzione alcalina e l'acido cromico insieme all'acido acetico quasi non reagiscono su di essa. Egli, per la scarsezza del materiale impiegato, non ha potuto studiare bene i prodotti di decomposizione che si ottengono facendo agire l'acido nitrico sulla ossisantonina, e tra essi è riuscito soltanto a separare l'acido ossalico e l'acido cianidrico.

Si ferma poi un poco più diffusamente a descrivere i prodotti di riduzione dell'ossisantonina con l'amalgama di sodio. Da questa reazione ottiene una sostanza non cristallizzata la cui soluzione nei solventi organici è di reazione acida e la cui analisi si accorda con le formule $C_{15}H_{20}O_4$ e $C_{15}H_{22}O_4$ cioè una diidroossisantonina e

[1] Vedi: I. Munk, Virchows Arch. Bd. 72; Penzoldt, Sitzungberichte der phys. med. Gesellsch. zu Erlangen 1884 e Hoppe Seyler, Berl. klin. Wochenschr. 1886, n. 27.

una tetraidroossisantonina. Eguale procedimento esegue sulla santonina, e anche con questa sostanza ottiene un prodotto non cristallizzato la cui soluzione nei solventi organici è di reazione acida e la cui analisi si accorda sia con la formola $C_{15}H_{20}O_3$ (diidrosantonina), sia con la formula $C_{15}H_{22}O_3$ (tetraidrosantonina) ([1]).

Da questo breve riassunto del lavoro del prof. Jaffé riesce evidente che egli non si è occupato finora di ricercare se il 3° atomo di ossigeno della santonina, che, secondo la formola

```
          CH3
          |
          C    CH2
        /   \ /   \
    H2C      C     CH— O
     |       |     |    |
     |       |     |    CO
     |       |     |    |
    OC       C     CH—CH
       \   /   \  /     :
         C      CH2    CH3
         |
         CH3
```

ammessa dal prof. Cannizzaro e dai suoi allievi, è sotto forma chetonica, sia rimasto inalterato o come avviene nella desmotroposantonina e nell'isodesmotropcsantonina di Andreocci ([2]) si sia trasformata in ossidrile alcoolico. Inoltre nessuna notizia ha raccolto nè sulla funzione, nè sul posto che il nuovo atomo di ossigeno, che la santonina prende attraversando l' organismo, va ad occupare nella molecola. È appunto su queste due quistioni che io ho rivolto i miei studi cercando di risolverle.

([1]) La riduzione della santonina è stata eseguita per la prima volta dai prof. Cannizzaro e Carnelutti (Gazz. Chim. Ital. Voi. XII. p. 898), i qnali, trattando questa sostanza con acido jodidrico e fosforo rosso, ottennero un prodotto cristallizzato che è l' acido destrosantonoso $C_{12}H_{14}\begin{cases} OH \\ CH(CH_3)COOH \end{cases}$. Andreocc (Gazz. Chim. Ital., v. XXV, p. I, 1895) riuscì ad ottenere lo stesso acido trattando la santonina in soluzione cloridrica con cloruro stannoso e stagno. La riduzione per mezzo dell'amalgama di sodio tentata varie volte dal prof. Cannizzaro non venne descritta perchè in questo modo non si ottengono che prodotti amorfi diificilmente analizzabili.

([2]) Gazz. Chim. Ital. XXIII, p. II, 1893.

Le mie esperienze sono state eseguite sui cani i quali venivano posti in gabbie di zinco costruite in modo da permettere la raccolta delle urine che venivano emesse. Ad ognuno di questi cani si somministrava un grammo di santonina ogni 24 ore insieme al pasto per lo più costituito di sola carne. I cani sopportano l'ingestione di santonina per molte settimane. In generale ho notato che l'avvelenamento cronico per santonina in questi animali si protrae dai due ai tre mesi.

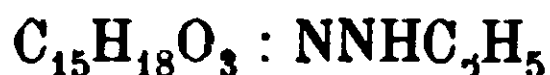
In un primo periodo della durata di due settimane circa non si osserva nulla di anormale: i cani sono vispi, voraci e non si differenziano in nessun modo con i loro compagni sani. In questo primo periodo il ricambio azotico non presenta alcun cambiamento come ho costatato in una cagna la quale ricevette la santonina dopochè si era in essa ottenuto l'equilibrio dell'azoto.

Dopo questo periodo i cani diventano meno voraci e rifiutano poscia il cibo. Cominciano quindi a dimagrare e contemporaneamente, ogni giorno, poco tempo dopo l'ingestione della santonina, soffrono di convulsioni epilettiformi, le quali aumentano d'intensità col progredire dell'avvelenamento. Alla sezione si trovano alterazioni negli organi, specialmente nel fegato: queste alterazioni saranno descritte dal mio collega Dr. Nazari che ne farà soggetto di speciale pubblicazione. L'urina dei cani avvelenati con santonina è di color giallo che si cambia in rosso porpora quando venga alcalinizzata, Questa colorazione non avviene più dopo la sospensione dell'ingestione della santonina per 72 ore.

Il processo di estrazione a cui sottoposi l'urina emessa dai cani avvelenati con santonina è quello descritto dal prof. Jaffé nelle su citate memorie. L'α-ossisantonina (la β-ossisantonina è quella estratta dalle urine dei conigli) che io ho ottenuto è perfettamente identica in tutti i suoi caratteri a quella descritta dal professore Jaffé, e quindi tralascio di ripeterne la descrizione.

Per risolvere le quistioni che ho antecedentemente accennato, ne ho studiato il comportamento con la fenilidrazina e con l'anidride acetica.

Idrazone dell'α-ossisantonina

$C_{15}H_{18}O_3 : NNHC_6H_5$

Ho disciolto gr. due di α-ossisantonina in acido acetico ordinario, e vi ho versato la soluzione di gr. due di fenilidrazina disciolta in acido acetico molto diluito con acqua. Mentre però trattando la santonina in egual modo si ottiene subito un precipitato di santoninfenilidrazina [1], nessuna reazione invece avviene con l'α-ossisantonina; per la qual cosa, innestato il pallone contenente la suddetta soluzione ad un apparecchio a ricadere, la sottoposi all'ebollizione prolungata.

Il liquido da principio leggermente giallastro si colorò a poco a poco in giallo intenso tendente al rosso. Sospesa dopo quattro ore l'ebollizione, quando il liquido divenne freddo, si depositò una sostanza la quale manifestamente era formata di un miscuglio di due qualità di cristalli: alcuni molto colorati ed altri incolori. Da ciò dedussi che era avvenuta una combinazione, ma che ancora tutta l'ossisantonina non aveva reagito; aggiunsi quindi ancora un altro grammo di fenilidrazina, e continuai a fare bollire la soluzione per altre sei ore.

L'indomani mattina osservai che sul fondo del pallone contenente la soluzione si era depositata una discreta quantità di scagliette colorate in rosso sporco che raccolsi in un filtro, e lavai con un poco di acido acetico diluito con acqua. I cristalli anche dopo parecchi lavaggi rimasero sempre abbastanza colorati. Diluendo poi il liquido filtrato con circa due parti di acqua, si depositò altra sostanza che, purificata a parte, si mostrò identica alla precedente. Il prodotto cristallizza bene dall'alcool assoluto e bastano due cristallizzazioni perchè diventi puro.

All'analisi gr. 0, 4070 di sostanza svilupparono cc. 3,1 di azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di 759mm.

	trovato %	calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O_3$
Az	8,34	7,95

[1] Grassi, Sulla santoninfenilidrazina, Gazz. Chim. Ital., XIX, 1889, p. 382.

L'ossisantoninfenilidrazina, cristallizzata dall'alcool bollente, si presenta in scagliette giallo paglia lucenti che fondono a 264-265° decomponendosi.

È solubile in acido cloridrico e in acido solforico, poco solubile nell'alcool bollente e negli altri solventi organici.

Bollita con gl'idrati alcalini si scioglie e dalla soluzione riprecipita inalterata, quando si acidifica con un acido qualsiasi.

Dal risultato dell'analisi riesce evidente che, non tenendo conto dei due atomi di ossigeno che formano il gruppo lattonico, un solo degli atomi di ossigeno che restano nell'α-ossisantonina reagisce con la fenilidrazina dando un prodotto che ha tutti i caratteri degli idrazoni. Mi restava a dimostrare che quello soltanto avesse funzione chetonica, e la conferma completa di ciò potei subito ottenerla, essendo riuscito a preparare l'

Acetil-α-ossisantonina

$$C_{15}H_{17}O_4 \, . \, CO \, . \, CH_3$$

Questa bellissima sostanza si prepara molto facilmente facendo bollire l'α-ossisantonina con anidride acetica.

L'α-ossisantonina a caldo si scioglie nell'anidride acetica; però quando ancora non si è trasformata completamente nel suo acetilderivato, col raffreddamento si rideposita cristallizzata. Si ha così un indice sicuro della reazione. Io ho notato che bisogna prolungare l'ebollizione per 4 ore perchè la combinazione avvenga in modo completo.

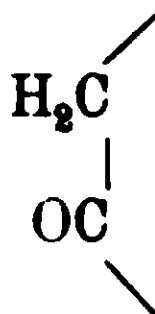
Dopo il raffreddamento si decompone l'anidride acetica che si è adoperata in eccesso versandovi prima dell'acqua e poi un poco di soluzione di carbonato sodico e agitandosi allora si deposita una sostanza bianca in fiocchi che si raccoglie e si cristallizza per due o tre volte dall'alcool diluito con acqua.

I. Da gr. 0,1790 di sostanza si ottennero gr. 0,4363 di CO_2 e gr. 0,1081 di H_2O;

II. Da gr. 0,1970 di sostanza si ottennero gr. 0,4825 di CO_2 e gr. 0,1178 di H_2O.

	trovato %		calcolato per $C_{17}H_{20}O_5$
	I.	II.	
C	66,47	66,79	67,10
H	6,71	6,58	6,58

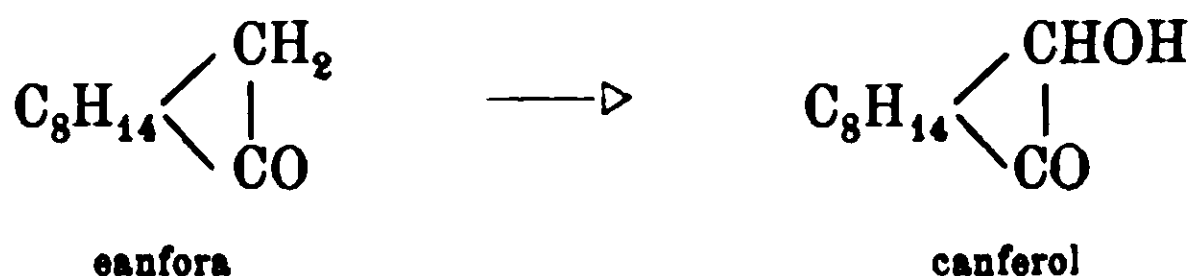
Dai risultati di queste analisi riesce evidente che la nuova sostanza è un monoacetilderivato. Esso si presenta in scagliette bianche splendenti che fondono a 164-165°. È solubile molto in alcool cloroformio e in etere bollente; poco solubile in etere di petrolio, insolubile in acqua sia a freddo che a caldo. Bollito con potassa ridà l'α-ossisantonina.

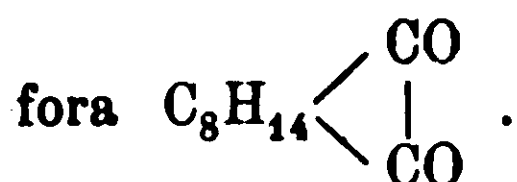
Con queste due esperienze resta dimostrato che i due atomi di ossigeno dell'α-ossisantonina che non fanno parte del gruppo lattonico rimasto immutato, si trovano uno allo stato chetonico e l'altro allo stato ossidrilico. Pur non avendo altra sostanza a mia disposizione per continuare lo studio in questo indirizzo, a me sembra di potere sin da ora affermare che la santonina nell'attraversare l'organismo animale si comporti molto analogamente alla canfora. Questa analogia di comportamento deve attribuirsi alla parte della molecola:

che le due sostanze hanno di comune, quantunque esse chimicamente sieno d'indole del tutto diversa.

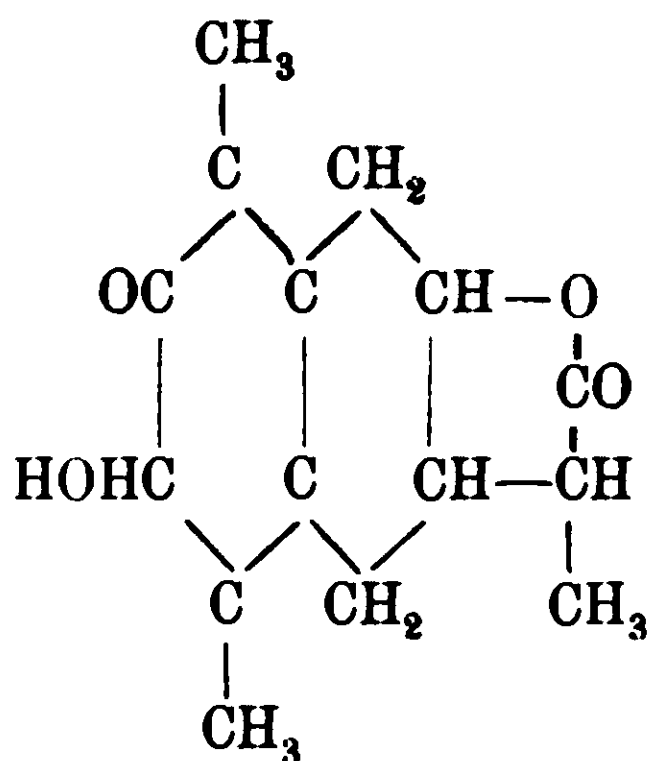
Infatti dalle belle ricerche di Schmiedeberg e Meyer [1] è noto che la canfora, attraversando l'organismo, si ritrova nelle urine allo stato di acidi α e β canfoglicuronico; acidi che per l'azione dell'H_2SO_4 s'idrolizzano facilmente dando un'ossicanfora che gli au-

(1) Zeitschrift f. Phys Chemie, 3, p. 422.

tori chiamarono canferol. Il canferol è una sostanza bianca la quale sta alla canfora nel seguente rapporto:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CHOH\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

canfora — canferol

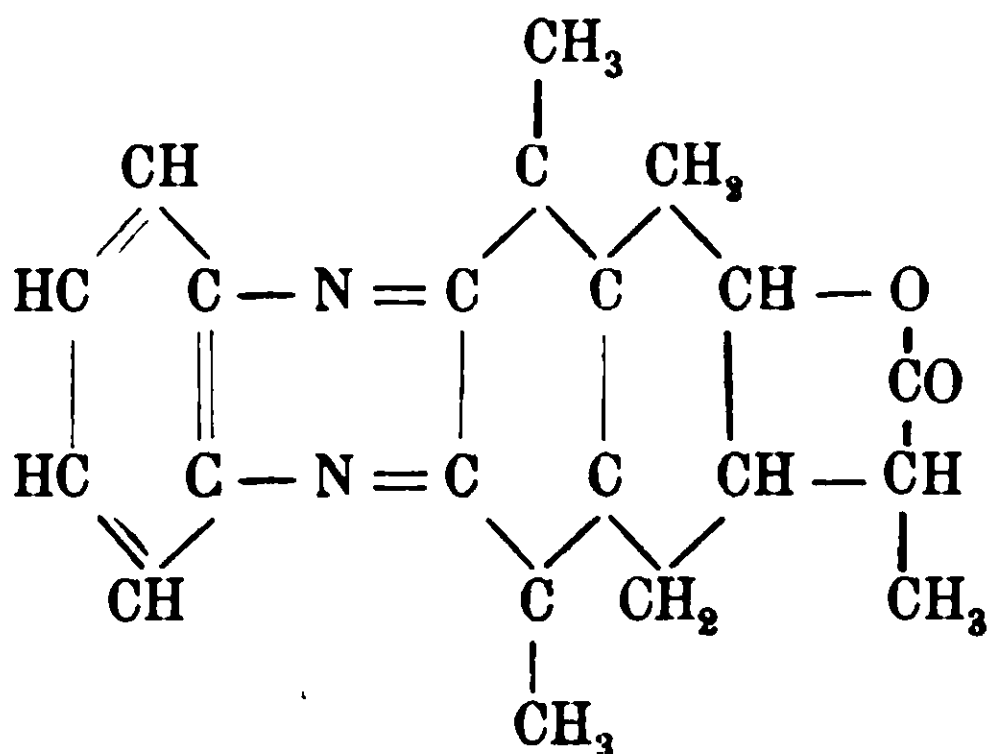
rapporto ammesso dagli autori e dimostrato quest'anno da Manasse [1] che ottenne il canferol per riduzione dal chinone della canfora $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}\right.$.

Nell'organismo quindi la canfora prima si ossida dando un'ossicanfora o canferol e poi si combina con l'acido glicuronico dando gli acidi canfoglicuronici. Del pari la santonina, attraversando l'organismo animale, si ossida, e il nuovo atomo di ossigeno deve molto probabilmente trovarsi in posizione orto rispetto all'altro atomo di natura chetonica, secondo la formola

```
          CH3
          |
          C   CH2
        /  \ /  \
     OC     C    CH—O
     |      |    |   |
     |      |    |   CO
     |      |    |   |
  HOHC      C    CH—CH
       \   / \  /    |
         C   CH2     CH3
         |
         CH3
```

nella quale riesce evidente la funzione tripla di tutto l'ossigeno dell'α-ossisantonina, cioè come lattone, acetone ed alcool secondario. La sola differenza che si nota tra il comportamento della canfora nell'organismo con quella della santonina consiste in ciò che la prima solamente si combina con l'acido glicuronico.

Io mi propongo di continuare queste ricerche, e appena potrò

(1) Berichte d. Deut. Chem. Gesellschaft, 1897, 30, p. 659.

disporre di nuova sostanza, cercherò di ossidare per mezzo del miscuglio cromico di Beckmann l'ossigeno alcoolico secondario in ossigeno chetonico, e allora per dimostrare la posizione orto dei due atomi di ossigeno carbonilici sarà sufficiente di fare agire l'ortofenileudiammina che deve condurmi alla preparazione della base piridazinica:

```
                         CH3
                         |
        CH               C    CH2
       //\              / \  /  \
    HC    C — N = C       C    CH — O
    |     ||         |     |     |      |
    |     ||         |     |     |     CO
    |     ||         |     |     |      |
    HC    C — N = C       C    CH — CH
      \\ /              \ /  \  /       |
        CH               C    CH2      CH3
                         |
                         CH3
```

Tenterò inoltre di ottenere per sintesi l'α-ossisantonina che può avere non poca importanza per risolvere le quistioni ancora insolute sulla costituzione della santonina.

Roma. Istituto di fisiologia diretto dal prof. Luciani.

Ricerca del nichel in presenza del cobalto;

del prof. ANSELMO CAVALLI.

Separati nel quarto gruppo i solfuri di zinco e manganese dai solfuri di cobalto e di nichel mediante il trattamento con un miscuglio freddo di 1 p. di HCl e 5 p. di acqua, sciolgo il residuo, previamente lavato con acqua contenente qualche goccia di solfuro di ammonio, in acqua regia, svaporo a secchezza, aggiungo quindi poca acqua, e tratto la soluzione a freddo con nitroprussiato sodico $Na_4Fe_2Cy_{10}(N_2O)_2$, $4H_2O$ in soluzione 1-30.

Se il cobalto si trova nel rapporto non inferiore all'1 : 800 precipita subito con un bel color roseo che va sempre più accentuan-

dosi. Se in rapporto minore 1-1000 fino all' 1-4000 ultimo punto di sensibilità del reattivo per tale corpo, precipita dopo un intervallo compreso da 5 minuti ad un'ora.

Il nichel in soluzione non superiore da 1-1000 precipita subito in bianco-sporco, in rapporto inferiore cioè da 1 : 2000 fino a 1 : 10,000 ultimo limite di sensibilità del reattivo, precita nell'intervallo compreso fra 5 minuti e mezz'ora [1].

Ottenuta la precipitazione, aggiungo qualche goccia di NH_3, la quale discioglie il precipitato dato dal nichel, non discioglie quello dato dal cobalto. Filtro, dopo aver lasciato la soluzione in riposo almeno 5 minuti e nel filtrato bo la reazione del nichel per l'aggiunta di soluzione di idrato di potassio, ottenendosi un precipitato verde-pomo.

Trattandosi di piccole quantità di nichel si lascii depositare il precipitato dato dalla potassa, onde poterlo meglio osservare.

Novara, 30 Aprile 1897.

---

(1) La reazione si mantiene però a poco negli stessi limiti pel miscuglio dei due metalli.

Ricerche sul mentone.

I. Sugli acidi mentonmonocarbonico e mentonbicarbonico;

di G. ODDO.

È stato a lungo discusso il comportamento del sodio sui chetoni alifatici, ma le opinioni dei diversi chimici non sono tuttavia concordanti nè per il numero di atomi di sodio che entrano in una molecola, nè per il sito che vanno ad occupare.

Dei chetoni ciclici sono stati presi in esame più specialmente la canfora e il mentone. Mostrai in altri lavori (1) il meccanismo di azione del sodio sulla canfora e sulla bromocanfora; ho intrapreso a studiare ora quello sul mentone.

Dell' azione del sodio su questo corpo si sono occupati finora quattro chimici distinti e con risultati diversi.

Nel 1882 Atkinson e Yoshida (2), che furono i primi a preparare il mentone, facendo agire successivamente su una soluzione di mentone in petrolio bollente sodio, CO_2 e H_2O ottennero mentolo, senza alcuna traccia di acidi mentoncarbonici.

Brühl invece nel 1891 (3) per l'azione simultanea del Na e della CO_2 sul mentone disciolto in etere assoluto riuscì a preparare, oltre il mentolo, un acido mentonbicarbonico; mentre con la canfora nelle medesime condizioni separò soltanto l'acido canfomonocarbonico.

Beckmann, che in parecchie pubblicazioni (4), delle quali una in collaborazione con Paul e un'altra con Schliebs, si è occupato esclusivamente dello studio dell' azione del sodio sui chetoni e le aldeidi, ha preso in esame pure il mentone; ma dirò subito che anche per questo corpo, come per la canfora (5) è incorso in errore. Egli, volendo dimostrare il numero degli atomi di sodio che entrano in ciascuna molecola di mentone, mise un eccesso di sodio in fili

(1) Gazz. chim. ital. 1897, I, 149, 197 e 208.
(2) Journ. of the Chem. Soc. 1882, 50.
(3) Ber. d. deut. ch. Ges. 1891, 3396.
(4) Ann. d. Ch. 266, 1 (1891); 289, 71 (1896); Journ. f. pr. Ch. 1897, 14 e 31.
(5) Journ. f. pr. Ch. 1897, 31; Gazz. chim. ital. 1897, I, 203.

in etere o in benzina assoluti, aggiunse poscia del mentone, riscaldò i miscugli a diverse temperature e su una parte aliquota della soluzione del sodiocomposto ottenuto decomposta con acqua determinò con una soluzione titolata di H_2SO_4 il sodio entrato in combinazione. Avendo constatato che corrisponde sempre ad una quantità inferiore ad un atomo per molecola di mentono, si credette autorizzato a concludere che i due corpi si combinino soltanto in tale rapporto. Nè gli sorse alcun dubbio che questa conclusione potesse essere in contradizione con l'esperienza di Brühl, poichè spiegò la formazione dell'acido mentonbicarbonico ammettendo che nel mentone entrino in una prima fase un solo atomo di sodio e 1 molecola di CO_2 dando un acido mentonmonocarbonico, che non si conosce, e su questo continuino ad agire egualmente 1 atomo di sodio e 1 molecola di CO_2 e lo trasformino nel mentonbicarbonico.

Volle poi ricercare se in soluzione questo preteso monosodiomentono, come anche il monopotassico, esista libero o in complessi molecolari e ricorse al metodo ebullioscopico. Usando come solventi etere o benzina ottenne dei pesi molecolari molto elevati per i quali poteva restare il dubbio che il composto metallico formatosi non si trovasse disciolto completamente, quantunque i liquidi ottenuti fossero limpidi. Impiegando invece come solvente lo stesso mentone e preparando in seno a questo il composto metallico con l'aggiunta di sodio, trovò che in soluzione dovevano esistere delle molecole che contenevano due atomi di sodio, e siccome per ogni molecola egli credeva di aver dimostrato che entrasse un atomo di sodio, dovevano trovarsi in soluzione complessi di due molecole di sodiomentone.

Esperienze di questa natura evidentemente non sono quelle che possano condurre alla soluzione di una quistione altrettanto difficile quanto importante, la quale, come ho mostrato a proposito della canfora, quando si tratta di chetoni ciclici di costituzione sconosciuta può dare dei risultati che superano ogni aspettativa intorno alla conoscenza di una zona abbastanza estesa della molecola che si studia, lasciando tuttavia facile la strada per ritornare dai composti nuovi alla molecola primitiva.

Nell'intraprendere queste ricerche io anzitutto mi sono proposto di mettermi in tali condizioni di esperienza da evitare qualunque

azione secondaria del sodio su composti formatisi in una prima fase della reazione: a questo modo avrei potuto controllare l'ipotesi di Beckmann.

Quindi ho fatto agire su 1 mol. di mentone disciolta in 10 volumi di etere assoluto 1 atomo di sodio: osservai che la reazione avviene con una certa violenza e nel primo istante sparisce grandissima parte del metallo; il residuo però si consuma molto lentamente e anche facendo prolungare l'ebollizione a ricadere per molte ore o per dei giorni restano dei ritagli di sodio inalterati: per farli sparire allora aggiunsi $^1/_5$ di mol. di mentono e dopo altre ore di ebollizione ottenni una soluzione esente di qualunque traccia di sodio libero e quasi limpida.

In essa feci gorgogliare la corrente di CO_2 secca a temperatura ordinaria, tenendo il pallone immerso in acqua corrente. Potei così isolare dal prodotto ottenuto nel modo che descriverò nella parte sperimentale:

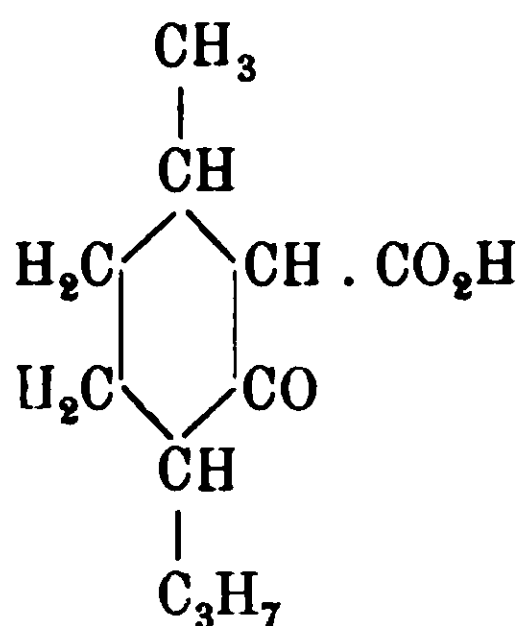
1° un acido mentonmonocarbonico $C_{10}H_{17}O . CO_2H$ non ancora conosciuto;

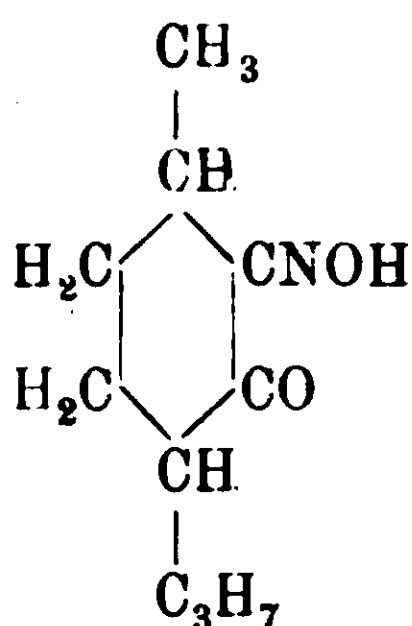
2° l'acido mentonbicarbonico $C_{10}H_{16}O(CO_2H)_2$ di Brühl.

Questi risultati dimostrano che nell'azione del sodio sul mentono si formi per lo meno un miscuglio di monosodiomentone e bisodiomentone, oltre che del mentone resta sempre inalterato. Ma non risolvono, a mio credere, definitivamente la questione, e prima di mostrarne il perchè, m'interessa dare delle notizie sulla natura di questi due acidi ottenuti. Nel fare ciò non so nascondere di esser dolente che per ragioni indipendenti dalla mia volontà non possa descrivere definitivamente molti prodotti che da essi ho ottenuto e che tuttavia non ho potutto analizzare. Di molti mi limiterò in questa nota a darne un accenno.

L'acido mentonmonocarbonico si comporta esattamente come

l'acido acetacetico $CH_3 . CO . CH_2 . CO_2H$, e ad esso spetta senza dubbio la costituzione:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
H_2C & / \quad \backslash & CH . CO_2H \\
| & & | \\
H_2C & \backslash \quad / & CO \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & C_3H_7 &
\end{array}
$$

Difatti con cloruro ferrico dà la reazione violetta caratteristica degli acidi β-chetonici, reagisce con idrossilammina e fenilidrazina, l'etere etilico si scioglie negli alcali; reagisce inoltre, come io descrissi per l'acido canfocarbonico ([1]), col nitrito sodico trasformandosi in

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
H_2C & / \quad \backslash & CNOH \\
| & & | \\
H_2C & \backslash \quad / & CO \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & C_3H_7 &
\end{array}
$$

isonitrosomentone

che non era nemmeno conosciuto, e che, per l'importanza che può acquistare nello sviluppo della chimica dei terpeni ([2]) A. von Baeyer e Manasse tentarono invano di preparare col metodo di Claisen e Manasse ([3]) facendo cioè agire sul montone simultaneamente sodio o etilato sodico o acido cloridrico e nitrito di amile. L'acido mentonmonocarbonico reagisce pure coi diazoniocomposti.

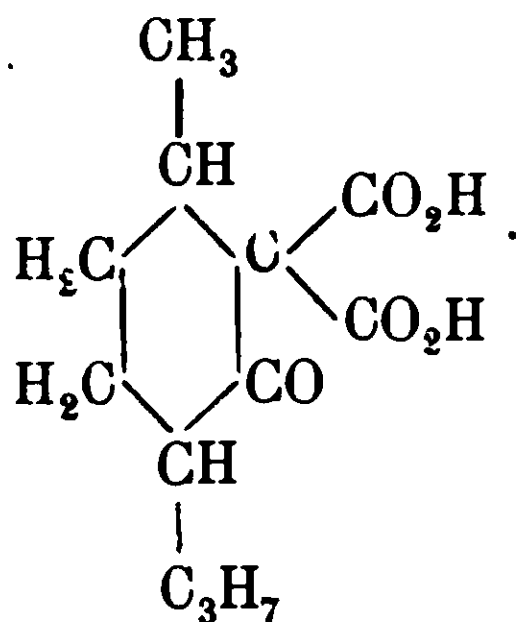
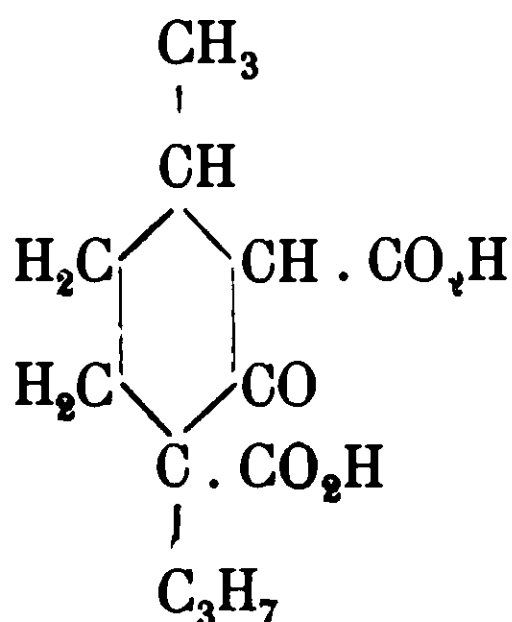
Le notizie che finora ho potuto raccogliere per l'acido menton-

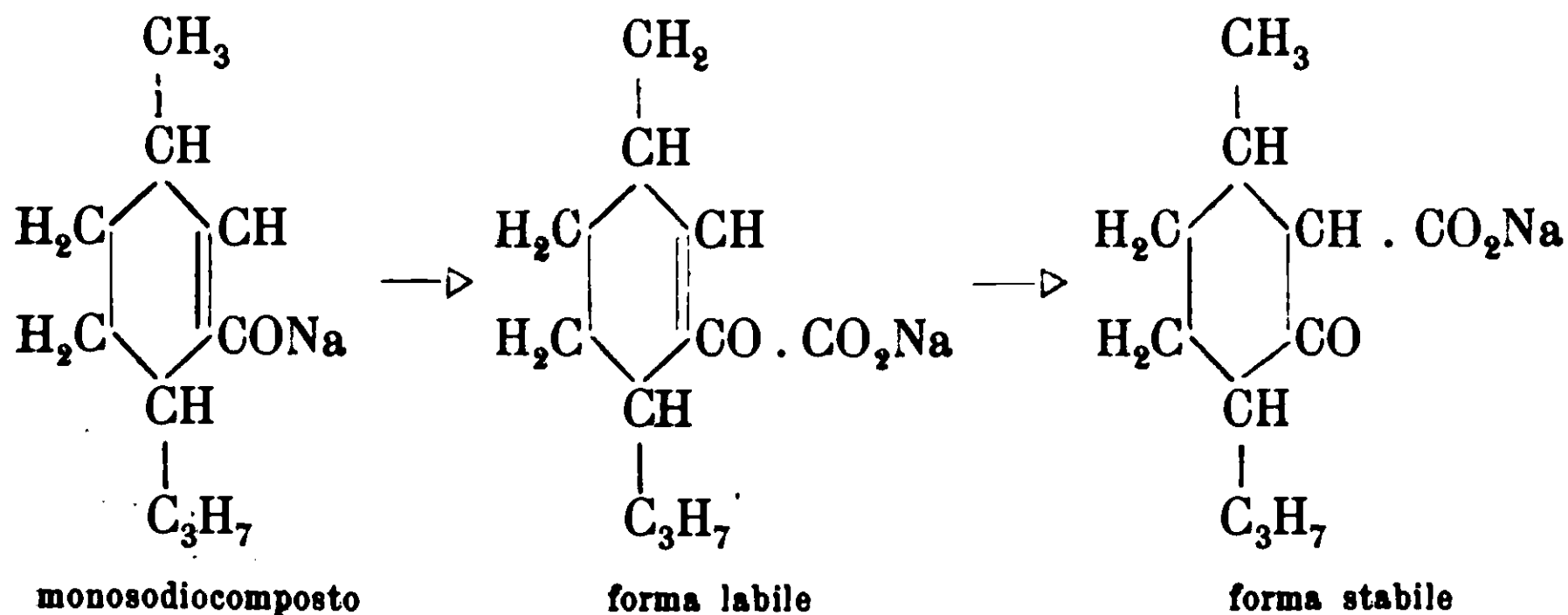
([1]) Gazz. chim. ital. XXIII, I, 85.

([2]) Ber. **27**, 1912 e **28**, 1586.

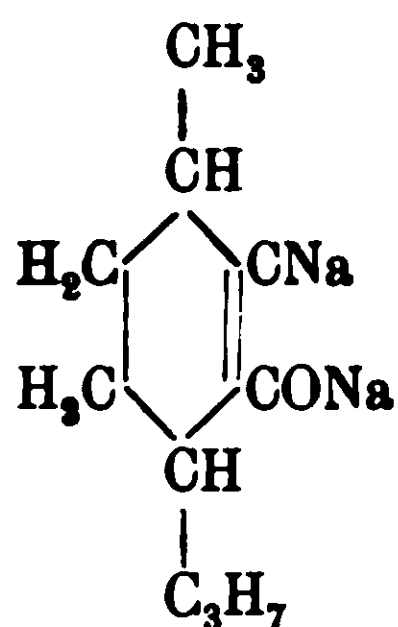
([3]) Ann. d. Ch. **274**, 71 e 95.

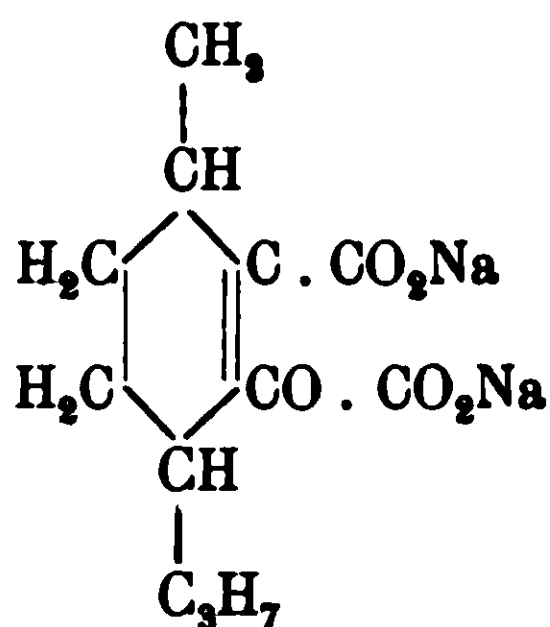
bicarbonico non sono tali da poter decidere quale delle due formole ad esso spetti :

```
        CH3                       CH3
         |                         |
         CH                        CH      CO2H
       /    \                    /    \   /
   H2C        CH . CO2H      H2C        C
     |        |                |        |   \
   H2C        CO             H2C        CO    CO2H
       \    /                    \    /
        C . CO2H                   CH
        |                          |
        C3H7                       C3H7
```

Reagisce con la fenilidrazina e l' idrossilammina , non dà con cloruro ferrico la reazione caratteristica degli acidi β-chetonici, non ho potuto finora prepararne, per mancanza di mezzi , l'etere, il cui comportamento con gli alcali sarebbe stato decisivo; però a favore della prima formola ho osservato che reagisce col nitrito sodico dando un bel prodotto bianco il quale, come gl' isonitrosoacetoni, si scioglie negli alcali con colorazione gialla e il suo sale sodico neutro reagisce con 4 mol. di cloruro di diazoniobenzina.

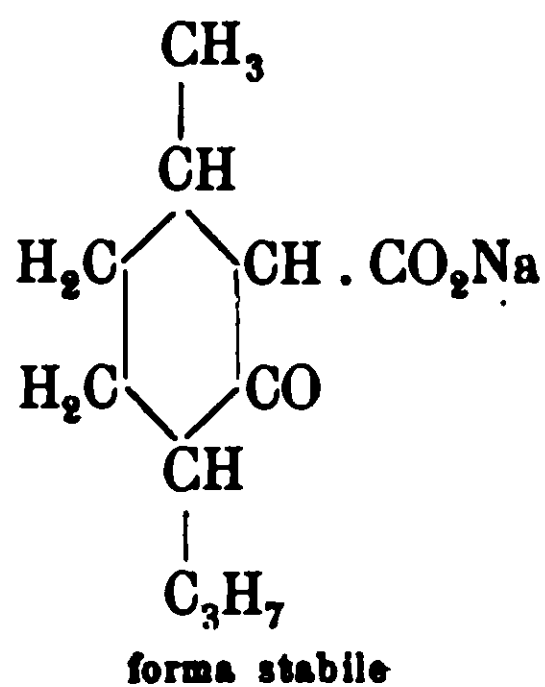
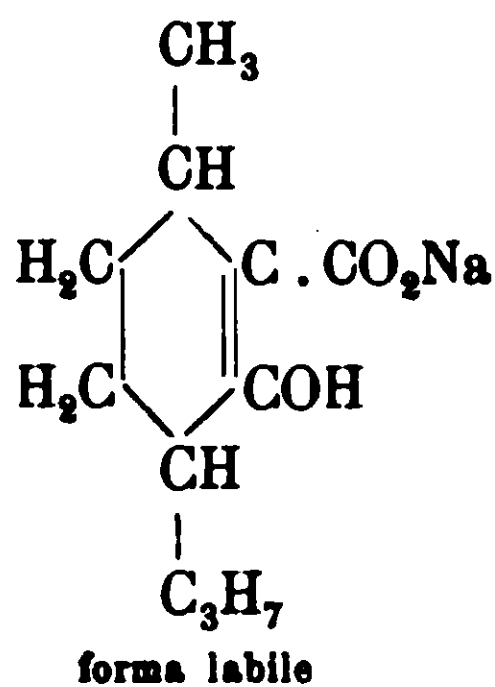
E con queste nozioni sulla natura degli acidi ritornando alla questione del numero degli atomi di sodio che entrano nella molecola del mentono e del sito che vanno ad occupare dirò che due ipotesi sono possibili: la prima che l' acido mentonmonocarbonico si formi per questa trafila :

```
      CH3                       CH2                          CH3
       |                         |                            |
       CH                        CH                           CH
     /    \                    /    \                       /    \
 H2C        CH             H2C        CH                H2C        CH . CO2Na
   |        ||      —▷       |        ||         —▷       |        |
 H2C        CONa           H2C        CO . CO2Na        H2C        CO
     \    /                    \    /                       \    /
       CH                        CH                           CH
       |                         |                            |
       C3H7                      C3H7                         C3H7

monosodiocomposto          forma labile                 forma stabile
                           └──────────────────────────────────────┘
                             sale sodico dell'acido mentonmonocarbonico
```

La seconda che provenga dal composto bisodico :

CH_3
|
CH
H_2C — CNa
H_2C = $CONa$
CH
|
C_3H_7

e quindi dal sale dell'acido bicarbonico :

CH_3
|
CH
H_2C — $C . CO_2Na$
H_2C = $CO . CO_2Na$
CH
|
C_3H_7

il quale, come avviene negli acidi mentolcarbonico e borneolcarbonico, perda subito per l'azione dell'acqua il carbossile legato all'ossigeno dando :

CH_3
|
CH
H_2C — $C . CO_2Na$
H_2C = COH
CH
|
C_3H_7
forma labile

CH_3
|
CH
H_2C — $CH . CO_2Na$
H_2C — CO
CH
|
C_3H_7
forma stabile

Le medesime considerazioni si possono estendere all'acido mentonbicarbonico e secondo quest'ultima interpretazione, che più dell'altra è in accordo col rendimento dei due acidi relativamente scarso, nell'azione del sodio sul montone si otterrebbero un miscuglio di

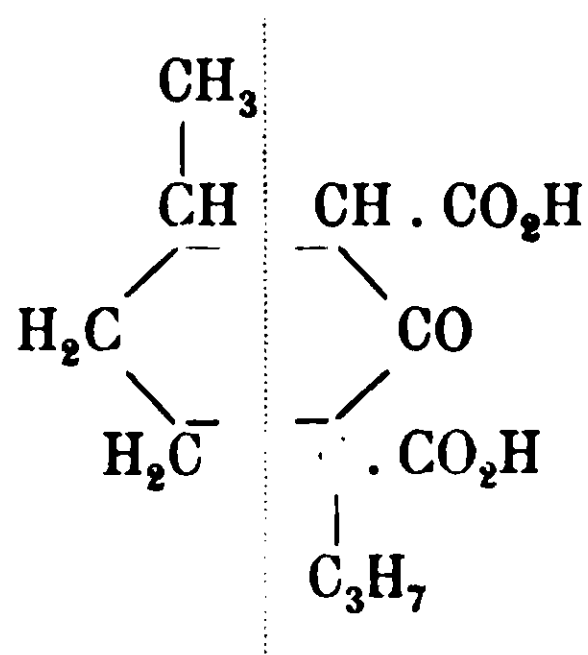
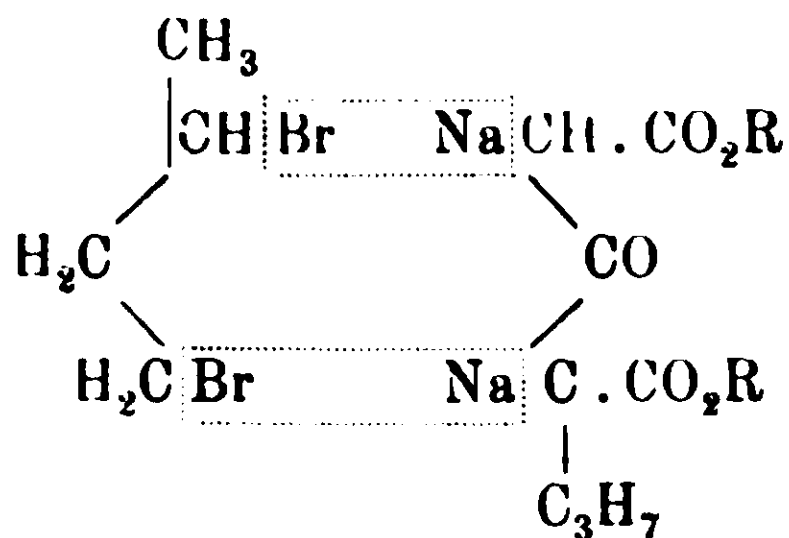
1° monosodioterpenol (1) $C_{10}H_{17}$. ONa, che per l'azione successiva di CO_2 e H_2O ridà montone;

2° bisodioterpenol $C_{10}H_{16}Na$. ONa , il quale per i medesimi agenti fornisce l'acido mentonmonocarbonico;

3° trisodioterpenol $C_{10}H_{15}Na_2$. ONa che dà l'acido mentonbicarbonico;

oltre sempre a mentono inalterato.

Io mi era accinto a ricercare quale delle due ipotesi fosse la vera, facendo agire sul miscuglio dei sodiocomposti, preparato secondo il mio metodo, il cloruro di benzoile , reazione della quale si avvalse Freer (2) nello studio dell'azione del sodio sull'acetone, ovvero l' anidride acetica ; ma anche questa parte del lavoro ho dovuto rimandare, come pure un tentativo di sintesi del mentono la cui idea scaturisce considerando una delle due formole che ho preso in esame per l'acido mentonbicarbonico :

```
        CH3  :
         |   :
         CH  :  CH . CO2H
        /    :    \
    H2C      :     CO
        \    :    /
        H2C  :  C . CO2H
             :  |
             :  C3H7
```

secondo la quale sarebbe un acido acetonbicarbonico trisostituito. I due pezzi che occorrono per la sintesi secondo il taglio disegnato nella molecola, sono conosciuti nella letteratura e di preparazione oramai facile :

Bibromobutane 1,8 — Etere isopropilacetonbicarbonico (3)

(1) Usando la nomenclatura proposta da A. v. Baeyer, Ber. 1894, 437.

(2) Ann. d. Ch. 278, 116.

(3) Colgo l'occasione per ringraziare vivamente l'illustre Prof. Laubenheimer direttore

Da quest'etere è poi facile eliminare i carbossili. Ho voluto annunziare questo concetto per pigliare data tanto più perchè mentre io ho dovuto sospendere per ora queste ricerche altri tenta pure la sintesi del mentono per altra via [1].

PARTE SPERIMENTALE.

Si versano in un pallone di un litro cc. 500 di etere assoluto, gr. 8 (1 at.) di sodio tagliato in fili non molto sottili e poscia gr. 51 di mentono (1 mol) e si attacca a ricadere. La reazione, che secondo la grossezza dei fili di sodio può insorgere subito a freddo ovvero riscaldando a bagno maria, è molto energica e ad evitare delle perdite di etere conviene innestare all'altra estremità del refrigerante un collettore chiuso con valvola ad acido solforico. Nel primo istante gran parte del sodio sparisce, il residuo invece si consuma in seguito molto lentamente e anche dopo due giorni di ebollizione resta circa un grammo e mezzo di metallo inalterato. Per farlo consumare non basta aggiungere altri 5 gr. di mentone e far bollire ancora per sei ore ; soltanto dopo averne aggiunto altri gr. 5 e parecchie altre ore di ebollizione sono riuscito a farlo combinare completamente.

Nella soluzione così ottenuta, che è quasi limpida e leggermente colorata in giallastro, si fa arrivare la corrente di CO_2 secca per mezzo di un tubo munito di estremità molto larga, tenendo il pallone immerso in un bagno nel quale circola dell'acqua corrente. A poco a poco incomincia a formarsi un precipitato bianco, finchè tutto si rappiglia in una massa bianca gelatinosa che conviene agitare di tanto in tanto per rompere le strade che attraverso ad essa si è aperta la corrente. Trascorsa un'ora e mezza si toglie il pallone dal bagno, si aggiunge circa 1 Kg. di ghiaccio pesto e si continua a far gorgogliare ancora la corrente : a questo modo la temperatura scende a circa -7^0 e ciò impedisce notevolmente la decomposizione dei prodotti ottenuti. Quando tutta la massa si è disciolta, dopo tre ore di riposo si separa lo strato acquoso dal-

della Farbwerke v. Meister Lucius u. Brüning per la liberalità con la quale mi regalò gr. 200 di etere acetonbicarbonico.

[1] Berichte 1897, 639 - 646.

l'etereo. Quest' ultimo oltre il mentone e il mentolo, che si ricavano scacciando il solvente a bagno maria e distillando il residuo a vapor d' acqua, fornisce uno scarso residuo non volatile a vapore, che dopo parecchi mesi ancora non cristallizza e molto probabilmente è il mentopinacone descritto da Beckmann ([1]).

La soluzione acquosa si filtra, si acidifica con un po' di più della quantità calcolata di HCl diluito (cc. 33 di HCl d 1,181) e raffreddato, tenendovi dentro durante l' aggiunzione dell' acido dei pezzi di ghiaccio e il precipitato oleoso che si forma si estrae due volte con etere.

La soluzione eterea, versata in una capsula, dopo spontanea evaporazione del solvente all' aria lascia un residuo cristallino, bianco, inquinato da un olio.

Si aggiunge della ligroina che discioglie l' olio e si filtra alla pompa: il residuo sul filtro che dai lavaggi con ligroina rimane tuttavia attaccaticcio e di un bianco sporco, diventa bianco nitido e duro se si lava con un po' di etere assoluto. Basterà allora spremerlo un po' tra carta perchè sia in condizioni da rimanere all'aria per molti giorni inalterato. E l' acido mentonbicarbonico identico a quello preparato da Brühl.

La soluzione nella ligroina e nel po' di etere assoluto impiegato, se non contiene altro precipitato solido bianco, che in tal caso si separa da capo per filtrazione, si agita con soluzione di carbonato sodico a circa il 3 $^0/_0$ per due volte, lo strato acquoso si agita con etere per asportarvi quella ligroina che ancora possa contenere, poscia si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere: la soluzione eterea, filtrata su carta asciutta con l' evaporazione all'aria lascia un olio alquanto denso, che si purifica sciogliendolo di nuovo in ligroina e ripetendo su questa l' estrazione con carbonato sodico che ho descritto. Si ottiene così l'acido mentonmonocarbonico che non era conosciuto.

Ho ripetuto tale processo con tutte le cure indicate e con risultati identici due volte per dimostrare che anche da una soluzione di composti sodici del mentone esente di qualunque traccia di sodio libero si ottiene l'acido mentonbicarbonico, ed escludere quindi la possibilità di qualunque azione secondaria del metallo.

([1]) Journ. f. pr. Ch. 1897, 14.

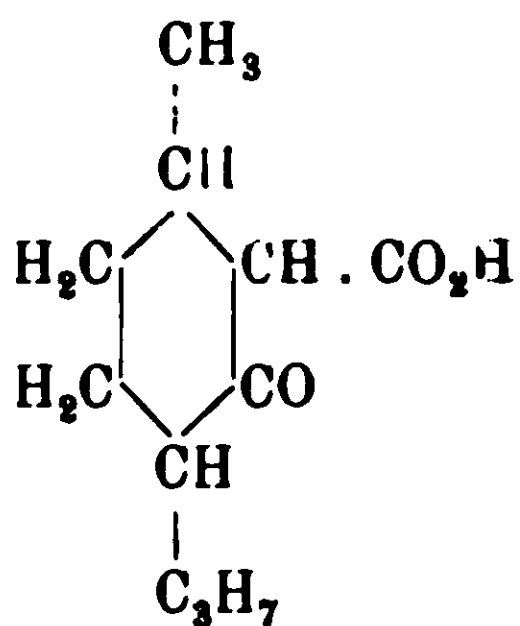
Però per preparare i due acidi in notevole quantità sarebbe superfluo insistere per eliminare ogni traccia di sodio libero: basterà allora far ricadere per circa 4 ore, e poscia senza preoccuparsi dei pezzettini di sodio che restano si fa passare la corrente di CO_2 nelle condizioni che ho descritto.

Debbo aggiungere inoltre che anche facendo agire simultaneamente, secondo il metodo di Brühl, il Na e la CO_2 sulla soluzione eterea del montone sono riuscito a separare l'acido mentonmonocarbonico, che era sfuggito a questo chimico.

Però io credo che il metodo da me descritto sia da preferirsi a quello di Brühl nel quale non solo le perdite di etere sono quasi inevitabili, ma avviene spesso che gran parte di sodio, protetto dai sodiocomposti che gli si sono ammassati attorno, resti inalterato e quindi il rendimento diminuisca.

Esso col mio metodo è di gr. 4 di acido mentonmonocarbonico e gr. 3 di acido mentonbicarbonico; non riesce tuttavia difficile, con un po' di consumo di etere e di tempo, di prepararne una discreta quantità, poichè il resto del mentono si può riottenere ossidando il miscuglio di mentolo e mentono con la miscela cromica di Beckmann [1].

Acido mentonmonocarbonico.

```
          CH3
           |
           CH
         /    \
    H2C         CH . CO2H
      |         |
    H2C         CO
         \    /
           CH
           |
          C3H7
```

Il prodotto usato per l'analisi fu purificato mediante tre successivi processi di soluzione in ligroina ed estrazione con carbonato sodico. Debbo notare che quanto più puro è il prodotto, tanto meno solubile è in ligroina e quindi la sua notevole solubilità nella prima estrazione con la quale si riesce a separarlo dal menton-

[1] Ann. d. Ch. 250, 322.

bicarbonico è da attribuirsi alla presenza di discreta quantità di mentone.

Gr. 0,4144 di sostanza fornirono gr. 0,3522 di H_2O (l'anidride carbonica andò perduta);

Gr. 0,2044 di sostanza fornirono gr. 0,4968 di CO_2 e gr. 0,1743 di H_2O;

	trovato %		calcolato per $C_{10}H_{17}O . CO_2H$
	I.	II.	
C	—	66,29	66,66
H	9,44	9,47	9,09

Gr. 0,3970 di sostanza furono neutralizzati con soluzione $\frac{N}{10}$ di KOH usando come indicatore la laccamuffa;

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{17}O . CO_2H$
KOH	cc. 19,5	20,05

Su questa soluzione neutra ho voluto constatare grossolanamente la decomponibilità. Riscaldava perciò a fuoco nudo all' ebollizione per 5 minuti e titolava l'alcalinità formatasi. Tra una determinazione e l'altra faceva trascorrere l'intervallo di 10'.

Ecco i risultati :

	KOH impiegata	Acidità sparita
A temperatura ordinaria	19,50	
riscaldando sino all'ebollizione	15,50	4,00
dopo 5' d' ebollizione	10,90	4,60
idem	7,00	3,90
idem	5,20	1,80
idem	4,20	1,00
idem	3,45	0,75
idem	2,85	0,60
idem	2,25	0,60
idem	1,80	0,45

Sebbene l'acido mentonmonocarbonico, come quello acetacetico, sia decomponibile anche a temperatura ordinaria, da queste determinazioni si ricava che anche dopo 40' di ebollizione e altrettanti

di riposo a temperatura vicina a quella d'ebollizione ne resta ancora 9,2 % inalterato.

L'acido mentonmonocarbonico, come l'acido acetacetico, è un olio denso, incoloro e quasi inodoro.

È poco solubile nell'acqua e questa soluzione trattata con cloruro ferrico dà la colorazione violetta caratteristica degli acidi β-chetonici. È molto solubile in etere e in alcool, un po' meno nella benzina e meno ancora nella ligroina. Per riottenerne il mentono conviene riscaldarlo in sospensione nell'acqua acidulata con acido solforico.

Sale di argento.

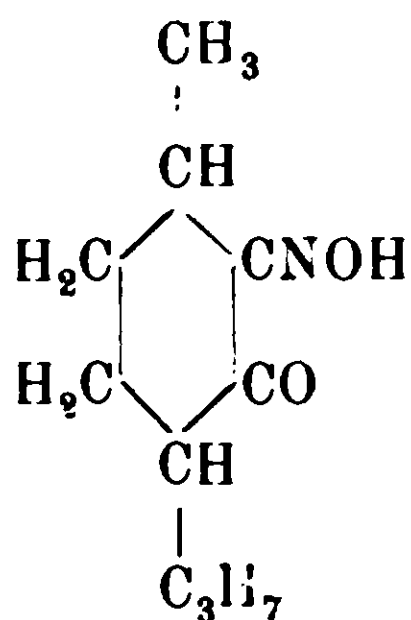
Lo preparai aggiungendo alla soluzione acquosa di acido (in piccolo eccesso) nella potassa, la soluzione di nitrato di argento. Il precipitato bianco fioccoso che subito si forma lo raccolsi su filtro, lo lavai a lungo con acqua, lo disseccai all'aria e poi nel vuoto su acido solforico e lo analizzai.

Gr. 0.1223 di sale lasciarono gr. 0,0430 di argento;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{17}O \cdot CO_2Ag$
Ag	35,15	35,41

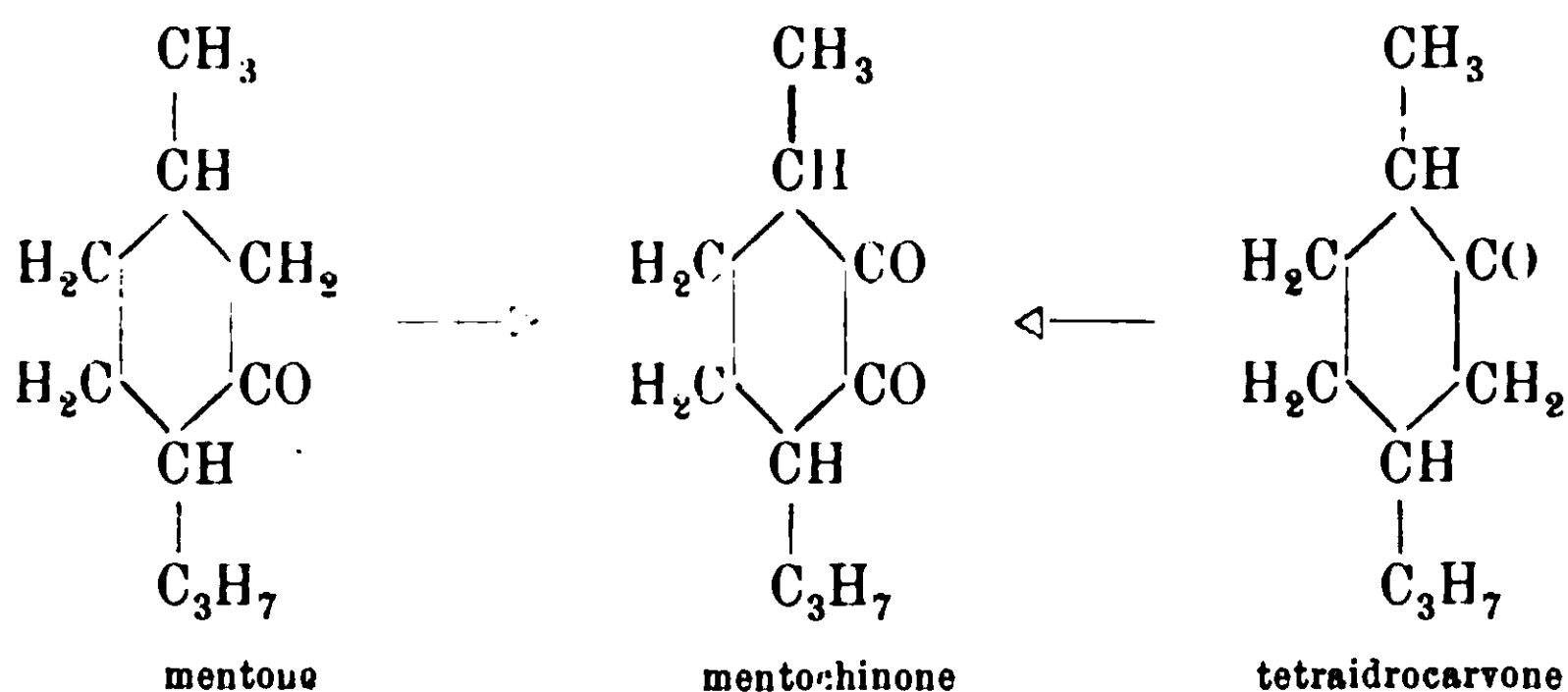
A circa 100° si annerisce decomponendosi.

Isonitrosomentone

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
H_2C & & CNOH \\
| & & | \\
H_2C & & CO \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & C_3H_7 &
\end{array}
$$

Gr. 10 di acido mentonmonocarbonico sospesi in cc. 100 di acqua furono trattati a temperatura ordinaria con gr. 5 di nitrito sodico disciolto in poca acqua. Agitando per circa un'ora l'acido a poco a poco si sciolse con sviluppo di CO_2 e di vapori nitrosi. Dopo

una notte di riposo estrassi con etere un po' di olio che trovai non disciolto, acidificai con acido cloridrico la soluzione acquosa gialla ed estrassi di nuovo con etere. Scacciato il solvente ottenni un olio colorato in rossastro. Dopo averlo lasciato per un certo tempo all'aria per eliminare le ultime tracce di vapori nitrosi, lo trattai con una soluzione diluita di soda, estrassi con etere l'olio rimasto non disciolto e dalla soluzione alcalina lo riprecipitai con acido cloridrico e lo estrassi con etere.

L'olio insolubile negli alcali è colorato in rossastro: probabilmente esso è l'ortodichetone del mentono formatosi, come ho dimostrato col chinone della canfora [1], per l'azione secondaria dell'acido nitroso sull'isonitrosomentone ed è da considerarsi come termine di unione tra il montone e il tetraidrocarvone

```
        CH3                    CH3                    CH3
        |                      |                      |
        CH                     CH                     CH
   H2C/   \CH2            H2C/   \CO             H2C/   \CO
     |     |     ——→        |     |      ←——       |     |
   H2C\   /CO             H2C\   /CO             H2C\   /CH2
        CH                     CH                     CH
        |                      |                      |
        C3H7                   C3H7                   C3H7
      mentoue              mentochinone          tetraidrocarvone
```

Di esso mi occuperò in altro lavoro.

Per ora restando all'isonitrosomentone dirò che riesce alquanto difficile toglervi le ultime tracce di acido mentonmonocarbonico rimaste inalterate; poichè dopo due mesi di riposo all' aria o nel vuoto su acido solforico si è molto ispessito senza mostrare ancora alcuna tendenza a cristallizzare; e non conviene trattarlo per una seconda volta con acido nitroso perchè gran parte si trasforma nel prodotto insolubile negli alcali. Non ho trovato finora miglior metodo che quello di tentare di far decomporre queste tracce di acido mentonmonocarbonico col calore, essendo l'isonitrosomentone un prodotto stabile; ma anche con questo processo non credo, dai risultati di analisi, di aver raggiunto ancora completamente lo

[1] Gazz. chim. ital. 1887, 242

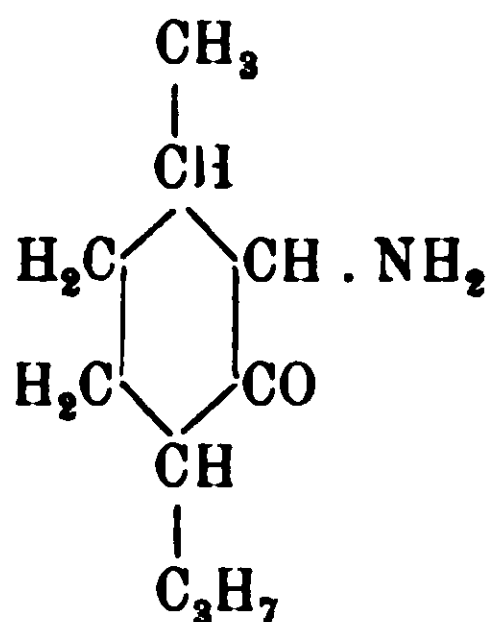
scopo, per la lenta decomponibilità dell' acido col calore, che ho dimostrato avanti.

Gr. 0,3426 di sostanza fornirono cc. 37,6 di azoto alia temperatura di 22^0 e alla pressione di 759 mm.

	trovato $^0/_0$	calcolato per $C_{10}H_{17}NO_2$
Az	7,44	7,65

È solubile in tutti i solventi organici, si scioglie negli alcali dando la colorazione gialla caratteristica degl'isonitrosocomposti.

Mentonammina

```
          CH3
          |
          CH
        /    \
    H2C        CH . NH2
     |          |
    H2C        CO
        \    /
          CH
          |
          C3H7
```

Ottenni questa nuova base per riduzione dell'isonitrosomentone.

Gr. 4,4 d'isonitrosomentone disciolti in cc. 50 di alcool ordinario, gr. 40 di acqua e gr. 12,2 di acido acetico glaciale furono trattati a poco a poco con gr. 4,88 di polvere di zinco raffreddando esternamente con acqua ordinaria il pallone nel quale avveniva la riduzione. Dopo il riposo di una notte separai, filtrando, la polvere di zinco rimasta inalterata, diluii la soluzione con molta acqua e precipitai lo zinco con una corrente di H_2S. Acidificai la soluzione esente di zinco con HCl e la svaporai a secco a bagno maria; scacciai in un essiccatore con KOH le ultime tracce di HCl e il residuo cristallino lo cristallizzai da alcool assoluto.

Gr. 0,3052 di sostanza fornirono gr. 0,2088 di AgCl;

	trovato $^0/_0$	calcolato per $C_{10}H_{17}O \, . \, NH_2 \, . \, HCl$
Cl	16,91	17,27

Il cloridrato di mentonammina dall'alcool cristallizza con lo sva-

poramento del solvente in prismi bianchi allungati, che fondono a 181-183°.

È solubilissimo in alcool assoluto e in acqua e da questa soluzione con gli alcali precipita un olio di odore viroso, simile a quello della canferammina, che si ridiscioglie negli acidi. La soluzione acquosa del cloridrato dà con cloruro di oro, anche se diluita, un intorbidamento giallo, che presto si rappiglia in goccioline oleose, le quali col riposo danno ammassi di cristallini gialli prismatici.

Cloroplatinato di mentonammina.

È più solubile nell'acqua del cloroaurato. Aggiungendo ad una soluzione acquosa concentrata della base quella concentrata di di cloruro di platino si forma appena un leggiero intorbidamento. Col riposo si depositano delle goccioline oleose le quali con un riposo più prolungato e lo svaporamento all'aria si rappigliano in mammelloni costituiti da aghi prismatici rossi. Si purifica sciogliendolo in alcool ordinario: anche da questo solvente si deposita allo stato oleoso, ma evaporato il solvente all'aria si rappiglia in belle laminette prismatiche rosse.

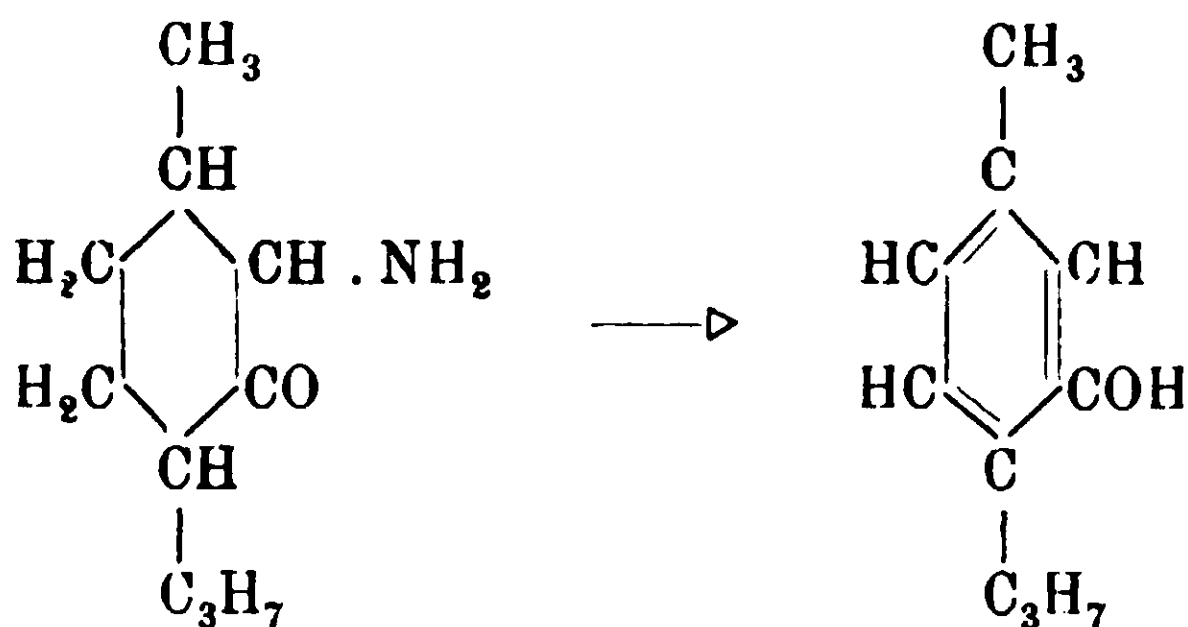
Disseccato alla stufa ad acqua, gr. 0,2118 di sale lasciarono gr. 0,0546 di platino;

trovato °/₀	calcolato per $(C_{10}H_{17}O \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
25,77	25,97

Cristalli prismatici rossi che fondono decomponendosi a 175-180°.

È degno di nota il comportamento di questo sale col calore. Se la soluzione acquosa acidulata con HCl si svapora a bagno maria avviene una parziale decomposizione e assieme ai fumi di HCl si svolge l'odore caratteristico di timolo, mentre si forma del cloroplatinato ammonico che ho potuto constatare. Similmente quando si brucia al solito lentamente per l'analisi il sale anidro si svolge lo stesso odore di tin olo e questa volta molto intensamente. Sem-

bra quindi che avvenga con la più grande facilità la trasformazione seguente:

```
        CH3                          CH3
        |                            |
        CH                           C
       /  \                        //  \
   H2C     CH . NH2              HC     CH
    |       |          ——▷        |     ||
   H2C     CO                    HC     COH
       \  /                        \\  /
        CH                           C
        |                            |
       C3H7                         C3H7
```

che studierò quando potrò disporre di maggiore quantità di prodotto.

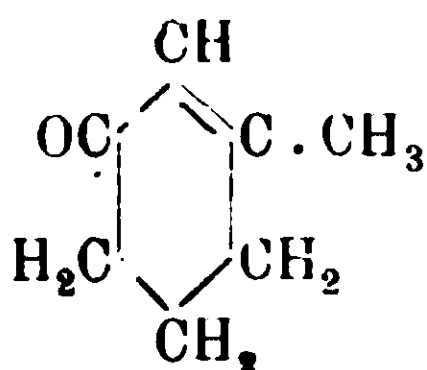
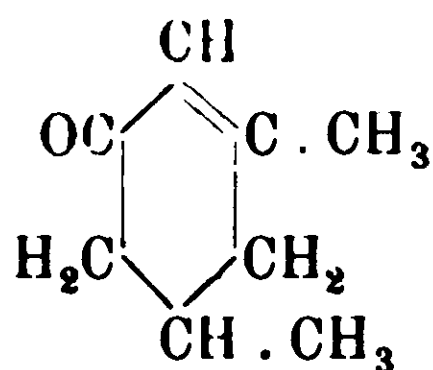
E a proposito di essa debbo riferire un'osservazione da me fatta. E. Beckmann e H. Eickelberg ([1]) ottennero anche timolo facendo bollire per 5 minuti il bibromomentone con chinolina. Però potrebbe credersi che affinchè si compia questa importante trasformazione occorra l'azione di una base ed un'elevata temperatura (la chinolina bolle a 239°). Ciò nel fatto non è: poichè avviene invece con una facilità sorprendente.

Voleva io preparare del monobromomentone per tentare il passaggio a composti non saturi, come il pulegone, e perchè gli autori sopra citati avevano ottenuto in soluzione nel cloroformio sempre il bibromomentone tentai di raggiungere lo scopo adoperando come solvente l'alcool assoluto che nella bromurazione della canfora si presta ugualmente bene del cloroformio. Versando il bromo (1 mol.) sulla soluzione alcoolica di 1 mol. di mentone a temperatura ordinaria appena le gocce di bromo arrivano a contatto della soluzione alcoolica si nota un sibilo, il bromo rapidamente sparisce e la temperatura sale sino all'ebollizione del solvente, mentre si sviluppa HBr. I prodotti della reazione sono mentono, bibromomentone e una discreta quantità di timolo, che si può separare lavando prima i prodotti, già precipitati con acqua, con soluzione di carbonato sodico e poi con potassa e riprecipitando da questa il timolo con la corrente di CO_2 e distillando a

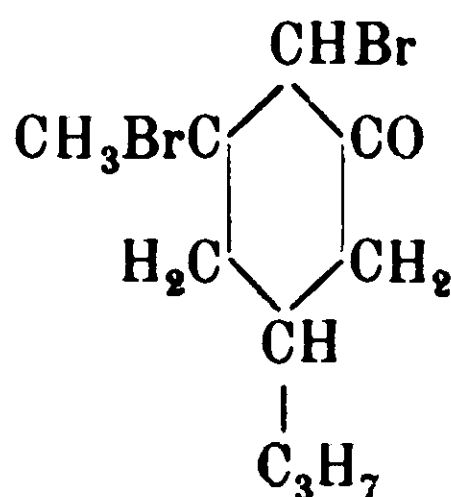
([1]) Berichte 1896, 418.

vapor d'acqua, p. f. 50–51°. Timolo si forma ugualmente se il miscuglio di mentone e bibromomentone o questo soltanto si riscalda a bagno maria, ovvero si distilla a fuoco nudo.

Simile comportamento fu osservato da Hagemann ([1]) e poi più specialmente da Knoevenagel ([2]) sul prodotto di addizione con bromo dei seguenti composti :

```
        CH                         CH
      //  \                      //  \
   OC       C . CH3           OC       C . CH3
    |       |                  |       |
   H2C      CH2               H2C      CH2
      \   /                      \   /
       CH2                        CH . CH3
```

8-metil, Δ_2-keto-R-essene — 3,5-dimetil, Δ_2, keto-R-essene

e del bibromuro della cosidetta metacanfora sintetica :

```
            CHBr
           /    \
   CH3BrC        CO
         |       |
        H2C      CH2
           \   /
            CH
            |
            C3H7
```

che perdendo 2HBr danno rispettivamente m.–cresol, s–xilenol e s–carvacrol; può quindi asserirsi che sia una reazione generale per trasformare con la più grande facilità i chetoni monociclici essametilenici in fenoli. Ed è bene notare che mentre questa importante trasformazione si compie con sì grande facilità nel mentone, non avviene affatto nella canfora, perchè la monobromocanfora (come anche le bibromo) è una sostanza stabilissima; e ciò mostra quanto erroneamente si sostenne per lungo tempo l'ipotesi che canfora e mentone fossero prodotti simili, che differivano o per un doppio legame, secondo la formola di Kekulé, o per un legame in posizione para, secondo la prima formola di Bredt, essendo l'una un biidrocheto- e l'altro un tetraidrochetocimene.

Studierò in seguito questa importante reazione alla quale si

([1]) Berichte **26**, 884.

([2]) Ann. d. Ch. **281**, 48; Berichte 1893, 1951; e 1894, 2347.

deve attribuire, io credo, valore diagnostico sul mio acido mentonmonocarbonico che dovrebbe trasformarsi in acido o-timotico.

Acido mentonbicarbonico.

Il prodotto usato per l'analisi era stato purificato per cristallizzazione dall'etere assoluto.

Gr. 0,3327 di sostanza fornirono gr. 0,7292 di CO_2 e gr. 0,2300 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{16}O(CO_2H)_2$
C	59,77	59,51
H	7,68	7,44

Gr. 0,2453 di sostanza furono neutralizzati con soluzione $\frac{N}{10}$ di KOH usando come indicatore la laccamuffa;

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}O(CO_2H)$
KOH	cc. 19,8	20,27

In questa soluzione neutra ho pure studiato la decomponibilità nelle condizioni descritte per l'acido mentonmonocarbonico.

	KOH impiegata	Acidità sparita
A temperatura ordinaria	19,0	
Riscaldando sino all'ebollizione	16,10	3,70
Dopo 5′ di ebollizione	11,20	4,90
idem	7,75	3,45
idem	6,00	1,75
idem	4,75	1,25
idem	4,00	0,75
idem	3,30	0,70
idem	2,70	0,60
idem	2,10	0,60
idem	1,55	0,55
idom	1,05	0,50

Dopo 50′ di ebollizione e altrettanto di riposo a temperatura

vicina a quella di ebollizione restano ancora 5,5 $^0/_0$ di acido inalterato.

Brühi ne diede il punto di fusione 128°,5, egli lo aveva cristallizzato dall'etere ordinario e forse perciò non riuscì ad ottenerlo puro; io ho trovato invece che cristallizzato dall'etere assoluto fonde a 140-141° con decomposizione, sia preparandolo col metodo da me descritto che con quello di Brühl.

Per i caratteri di solubilità aggiungerò soltanto che è più solubile nell'etere ordinario anzichè nell'etere assoluto. Messo in sospensione nell'acqua e agitato a temperatura ordinaria con una goccia di cloruro ferrico non dà la reazione violetta caratteristica degli acidi β-chetonici; si ottiene invece e molto intensa se si riscalda leggermente, forse perchè si decompone dando il mentonmonocarbonico. Si scioglie negli alcali e nei carbonati alcalini e acidificando queste soluzioni riprecipita in fiocchi bianchi inalterato; soltanto dopo un riposo molto prolungato avviene in tali soluzioni una sensibile decomposizione.

La soluzione del sale sodico o potassico neutra e concentrata si comporta nel seguente modo con le soluzioni saline :

con acetato di piombo dà precipitato bianco;

con cloruro mercurico non precipita;

con nitrato di argento dà precipitato bianco;

con cloruro ferrico precipitato rosso chiaro che acidificando leggermente con HCl diluito diventa giallo carico senza passare al violetto;

non precipita con cloruro di calcio, di bario, nè con nitrato di cobalto;

con solfato di rame dà leggero intorbidamento;

reagisce con 4 mol. di cloruro di diazoniobenzina ([1]). In una so-

([1]) Lo studio dell'azione dei diazoniocomposti sugli acidi β-chetonici e composti di costituzione analoga, come l'etere malonico e i nitrocomposti alifatici che contengono un metilene con un atomo d'idrogeno labile, ha dato argomento a moltissime ricerche, che non è qui il caso di mentovare. Dirò soltanto che mentre V. Meyer o i suoi discepoli, che scoprirono tali reazioni, credettero che si formassero degli azocomposti, dopo l'importante scoperta di B. Meyer (Berichte XXI, 118) sull'identità dol prodotto ottenuto per l'azione del cloruro di diazoniobenzina sull'etere malonico con il fenilidrazone dell'acido mesossalico e le ricerche nelle quali Japp e Klingemann (Berichte XX, 3898; Ann. Chem. Pharm. **247**, 190) dimostrarono che il prodotto dall'azione del cloruro di diazoniobenzina sull'etere acetacetico non è un azocomposto bensì un idrazone, si è ammesso generalmente che in

luzione acquosa di gr. 9,1 di acido (1 mol.) e gr. 4,2 di KOH (2 mol.) che conteneva dei pezzi di ghiaccio ho versato la soluzione fredda e limpida di 2 mol. di cloruro di diazoniobenzina (preparato da gr. 7,06 di anilina) e poscia dell'acetato sodico. Si formò da principio un intorbidamento e col riposo di parecchie ore un precipitato grumoso che si lascia staccare bene dalle pareti e dall'alcool ordinario fornisce bei cristalli di colorito rosso molto oscuro p. f. 126-128^0 senza decomposizione, dei quali ho potuto eseguire soltanto, per ragioni indipendenti dalla mia volontà, una determinazione di azoto che accenna ad una notevole scissione della molecola dell'acido mentonbicarbonico, che descriverò in altro lavoro. Le acque madri di questa sostanza acidificate con acido solforico diluito fornirono gr. 4,5 di acido mentonbicarbonico inalterato.

Roma, Istituto di Chimica generale dell'Università.

---

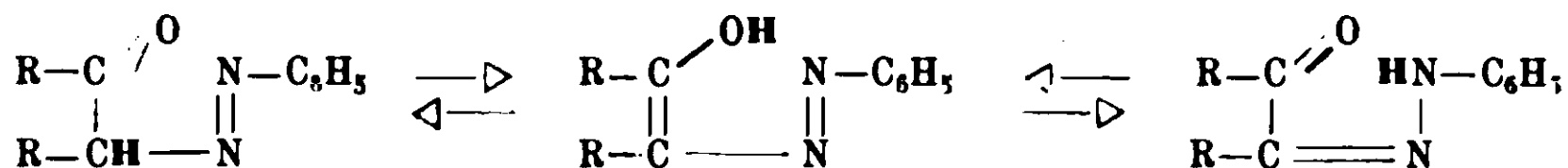
tale reazione si formino più comunemente degl'idrazoni, e dico più comunemente perchè non mancano dei casi bene accertati in cui si sono ottenuti perfino due serie di composti, cioè gli idrazoni e gli azo.

Fallito però il lungo tentativo di Pechmann e Bamberger (vedi le numerose pubblicazioni di questi chimici nei Berichte dal 1892 al 1895) di attribuire tale importante trasposizione ad una forma desmotropica dei diazoniocomposti :

R—NH—NO

che avrebbe reagito come l' acido nitroso HONO, tentativo che condusse all' importante scoperta degl'isodiazocomposti, resta ancora a cercare la causa di tale fenomeno.

Parecchi anni addietro anch'io m' ero messo a lavorare in questo campo e senza ancora entrare in merito nella questione pubblicai due note preliminari (Gazz. chim. ital. 1891, 264 e 1893 (1), 257). Quelle ricerche ho continuato col signor Vassallo, ma per il mio allontanamento da Palermo non siamo ancora in grado di pubblicare i fatti nuovi che abbiamo trovato. Accennerò qui soltanto che abbiamo cercato di attribuire quel fenomeno di trasposizione alla posizione 1,5 degli atomi di ossigeno e di azoto e quindi alla libertà che ha l'atomo di idrogeno labile di oscillare tra le seguenti posizioni :

```
R—C ⁄O   N—C6H5   —▷   R—C⁄OH   N—C6H5   ◁—   R—C⁄⁄O   HN—C6H5
  |      ||       ◁—     ||      ||       —▷     |       |
R—CH ——— N             R—C ——— N               R—C ═══ N
```

Notizie su alcune sostanze del gruppo della canfora;

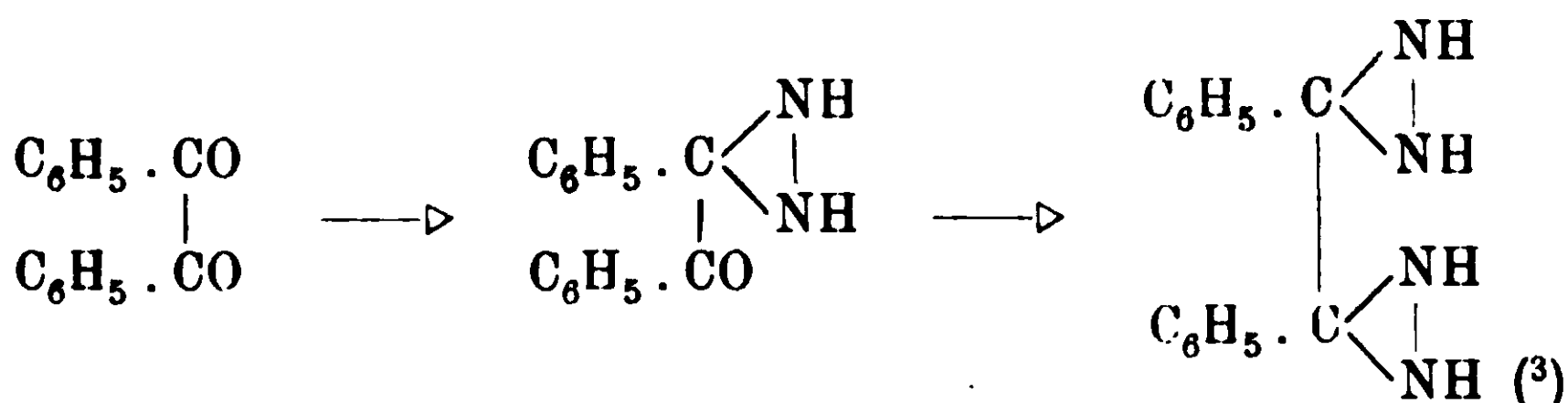
di G. ODDO.

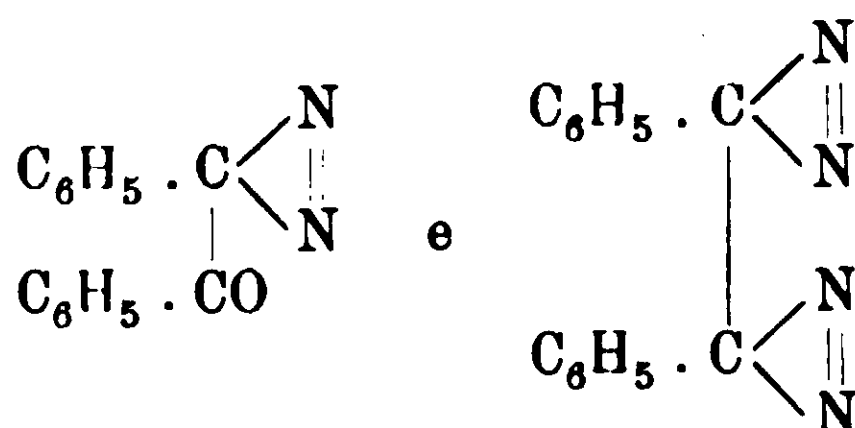
Pubblico in unica nota alcuni fatti raccolti su diverse sostanze del gruppo della canfora. In essi non si troverà che il principio di ricerche che appena incominciate ho dovuto sospendere ma sulle quali ritornerò in seguito.

I.

AZIONE DELL'IDRAZINA SUL CHINONE DELLA CANFORA.

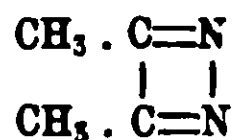
Per le esperienze di Curtius ([1]) e Curtius e Thun ([2]) si conosce che l'idrato d'idrazina agisce sulla soluzione alcoolica degli ortodichetoni, come il diacetile e il dibenzoile presi in esame finora, sostituendo successivamente i due atomi di ossigeno col gruppo idrazo —NH—NH— : così per esempio :

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ \quad | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{NH}| \\ \quad | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{NH}| \\ \quad | \\ C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{NH}| \end{array} \ ([3])$$

Questi composti hanno la proprietà di lasciarsi ossidare facilmente con ossido di mercurio ([4]) in soluzione benzolica trasformandosi negli azocomposti corrispondenti :

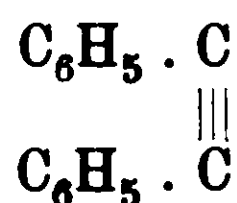
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\langle{}^{N}_{N}\| \\ \quad | \\ C_6H_5.CO \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} C_6H_5.C\langle{}^{N}_{N}\| \\ \quad | \\ C_6H_5.C\langle{}^{N}_{N}\| \end{array}$$

([1]) Journ. pr. Ch. [2] **39**, 181; Berichte 1896. 775.

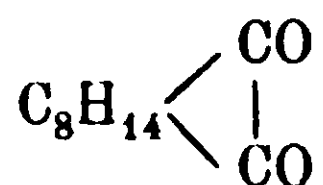
([2]) Ibidem [2] **44**, 168.

([3]) Soltanto nei diacetile è stata constatata anche la reazione nel senso :

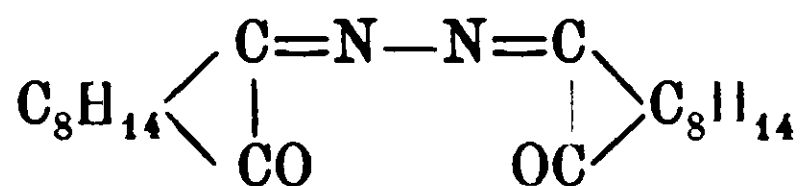
$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N \\ \quad\ \ |\quad\ | \\ CH_3.C{=}N \end{array}$$

([4]) Journ. pr. Ch. [2] **44**, 171.

L'ultimo però di questi prodotti non è stabile, ma durante l'ossidazione si decompone in azoto e tolane:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C \\ \quad\quad\ \ \equiv \\ C_6H_5 . C \end{array}$$

Non ho creduto privo d'interesse per la natura dei prodotti azotati ai quali si arriva e per la facilità con la quale questi si prestano a sostituzioni e decomposizioni importanti di studiare il comportamento dell'idrazina sull'ortodichetone della canfora:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

In questa prima esperienza, che riferisco, volli studiare la reazione in ambiente acido, che i sudetti chimici hanno sempre evitato. Facendo agire il cloridrato d'idrazina sulla soluzione della sostanza in acido acetico diluito con acqua invece di composti del tipo di quelli riportati ho ottenuto la:

Bis-canfanonazina (¹)

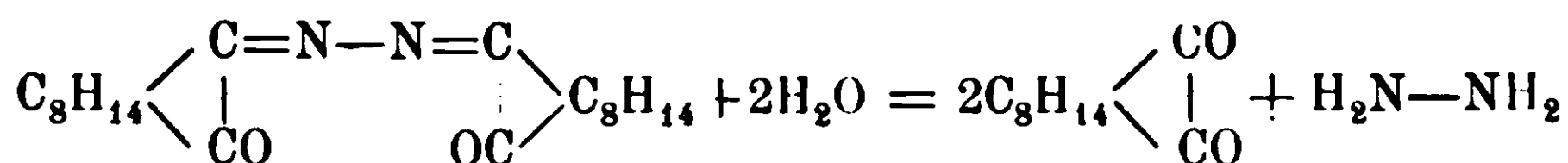
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C{=}N{-}N{=}C \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO \qquad\quad OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

Mischiai le soluzioni di gr. 7 di chinone della canfora in acido acetico e gr. 5 di cloridrato d'idrazina in poca acqua e aggiunsi all'ebollizione ancora tanto acido acetico sino ad avere soluzione completa e feci ricadere per 5 ore. Scacciato poscia con la distillazione circa la metà di solvente, diluendo con acqua il residuo precipita un'abbondante quantità di sostanza fioccosa giallastra, che raccolsi e lavai su filtro; altro precipitato identico si forma svaporando le acque a bagno maria. Purificai il prodotto per ripetute cristallizzazioni dall'alcool contenente un po' di acqua.

Gr. 0,2990 di sostanza fornirono cc. 23,3 di azoto alla pressione di mm. 761 e alla temperatura di 26°;

(¹) Per la nomenclatura v. Curtius, Journ. pr. Ch. [2] **44**, 96.

	trovato %	calcolato per $C_{20}H_{28}N_2O_2$
N	8,66	8,53

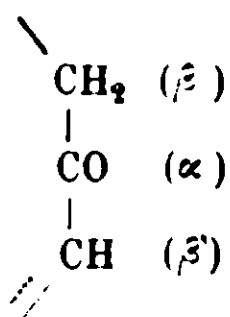
Fonde a 217-218°. Cristallizza in squamette di colorito bianco sporco. È solubile in alcool, molto in etere e benzina, pochissimo in ligroina. Bollito con acido cloridrico fumante si decompone in chinone della canfora, che si deposita sulle pareti del pallone, e in idrazina, evaporando difatti a secco la soluzione acquosa, il residuo ripreso con acqua riduce istantaneamente il reattivo di Fehling. Subisce quindi la scissione idrolitica:

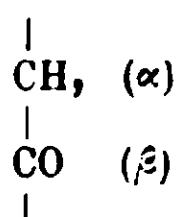
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=N-N=C \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\qquad OC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14} + 2H_2O = 2C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + H_2N-NH_2$$

Bollito con KOH al 30 % non vi si scioglie, ma si colora in giallo.

Claisen e Manasse ([1]) per l'azione della fenilidrazina sul chinone della canfora ottennero il β-monoidrazone ([2]) identico a quello che

([1]) Ann. d. Ch. 274, 87.

([2]) In risposta all'osservazione dei Prof. Hoogewerff e van Dorp (Recueil des Travaux Ch. des Pays-Bas XV, 330 nota) debbo dichiarare che anche io, come Claisen e Manasse, ho chiamato con α il C della canfora che porta l'O e β quello attigno metilenico, perchè credo debba preferirsi quel linguaggio convenzionale che non possa ingenerare confusione. Secondo la designazione che io ho adottato riesce per esempio molto semplice dare le indicazioni in un caso come il seguente:

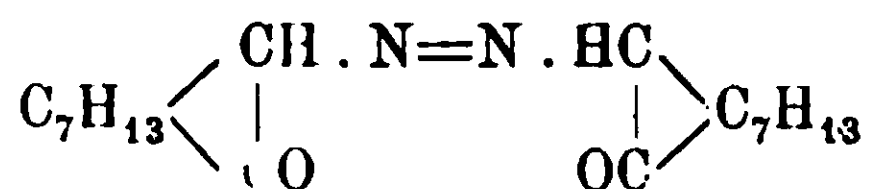
$$\begin{matrix} \diagdown \\ CH_2 \; (\beta) \\ | \\ CO \; (\alpha) \\ | \\ CH \; (\beta') \\ \diagup\!\diagup \end{matrix}$$

e le lettere β e β' (che forse sarebbe ancora meglio sostituire con numeri) c'indicano infatti l'equidistanza dei due atomi di carbonio dal punto fisso della molecola della canfora che è il CO, e lo stesso può dirsi per gli atomi di carbonio successivi γ, γ' etc.; ciò non riuscirebbe ugualmente semplice se come propongono i predetti chimici usassimo l'indicazione:

$$\begin{matrix} | \\ CH_2 \; (\alpha) \\ | \\ CO \; (\beta) \\ | \end{matrix}$$

Per questa considerazione e perchè poi non credo conveniente chiamare α nell' acido canforico e nei suoi mononitrili quello stesso atomo di carbonio che nella canfora indichiamo con β, prego i sudetti illustri chimici a volere accettare anche per questi corpi le designazioni che io e Leonardi abbiamo proposto.

Claisen e Bishop prepararono per l'azione del cloruro di diazoniobenzina sull'ossimetilencanfora.

Per analogia anche in questo caso poteva ritenersi che la sostituzione del gruppo azinico all' ossigeno sia avvenuta nel posto β.

Angeli (1) tra i prodotti di decomposizione del monochetazocanfochinone ottenne un prodotto di costituzione e comportamento identico a quello che ho descritto, e nel quale per l' origine del prodotto l'unione non può essere avvenuta che in posizione β. Lo chiamò azocanfanone poichè aveva ritenuto per tale sostanza possibile anche la formola :

$$C_7H_{13}\left\langle\begin{array}{l}CH\,.\,N{=}N\,.\,HC\\|\qquad\qquad\qquad|\\O\qquad\qquad\quad OC\end{array}\right\rangle C_7H_{13}$$

e trovò il p. f. 222°; mentre io per quanto abbia cristallizzato il mio prodotto sia da alcool che da benzina non ho mai osservato più di 218°.

Per fissare la posizione dell'azoto ho ridotto la sostanza da me ottenuta con zinco e acido acetico : nel caso in cui l' azoto fosse stato veramente legato in posizione ββ avrei dovuto ottenere l'amminocanfora identica a quella che si prepara dall'isonitrosocanfora, in caso diverso un miscuglio di due ammine o un nuovo isomero.

Riduzione della bis-canfanonazina in amminocanfora.

Su gr. 2,25 di biscanfanonazina disciolta in alcool versai gr. 5 di acido acetico glaciale e poscia a poco a poco e agitando gr. 2,40 di polvere di zinco. Dopo alcune ore di riposo filtrai per separare la polvere di zinco rimasta inalterata, diluii il liquido alcoolico con molta acqua che produsse un leggero intorbidamento e precipitai lo zinco con la corrente di H_2S. Il liquido filtrato esente di zinco, acidificato con HCl ed evaporato a secco lasciò un residuo bianco cristallino, che purificai sciogliendolo nell'alcool assoluto e precipitandolo da questa soluzione con etere assoluto. Si ottiene così in una massa quasi gelatinosa costituita da finissimi aghi.

Gr. 0,2132 di sostanza fornirono gr. 0,1534 di AgCl.

(1) Atti R. Acc. Lincei Rend. 1894, I, 453; Gazz. chim. ital. XXIX, (II), 44 e 317.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{15}O.NH_2HCl$
Cl	17,73	17,44

Fonde a 226-228° decomponendosi; invece Claisen e Manasse trovarono per il cloridrato di β-aminocanfora p. f. 223-225°; credo però che non l'abbiano ottenuto allo stato puro, avendolo cristallizzato soltanto da alcool; io difatti ho ripetuta la preparazione della base dall'isonitrosocanfora e ne ho purificato il cloridrato col mio metodo da alcool ed etere assoluto: anch'esso fuse a 226-228° decomponendosi.

Per avere tuttavia un' ulteriore conferma dell' identità dei due prodotti preparai della base da me ottenuta l' acetilderivato: anch'esso fuse con quello descritto da Claisen e Manasse a 108°.

Studiando i prodotti della distillazione secca di questa come di altre sostanze azotate del tipo di quelle ottenute da Curtius, che spero di poter preparare per l'azione dell'idrazina sul chinone della canfora, potrò ricavare facilmente altre conferme che l' azoto nell'azina che ho descritto si è sostituito all'ossigeno β del chinone.

II.

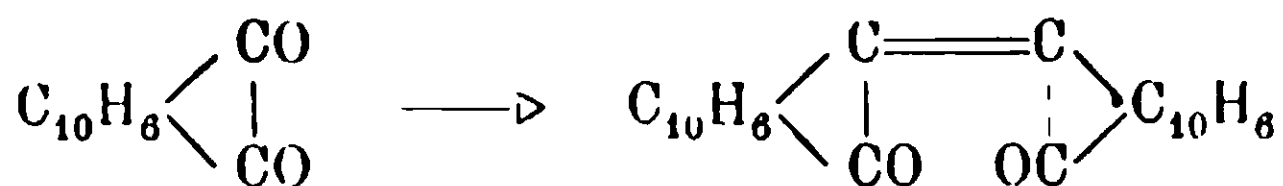
Ossidazione del chinone della canfora in acido canforico in presenza di acido jodidrico e fosforo rosso a 150°.

Nel fascicolo VI dei Berichte di quest' anno, pag. 657, Ossian Aschan pubblica l'osservazione alquanto strana che il chinone della canfora con zinco e acido acetico invece di ridursi si ossida in anidride dell'acido canforico.

J. Sudborough [1] aveva analogamente osservato che la benzoina per l'azione dello zinco e dell'acido acetico si ossida in benzile.

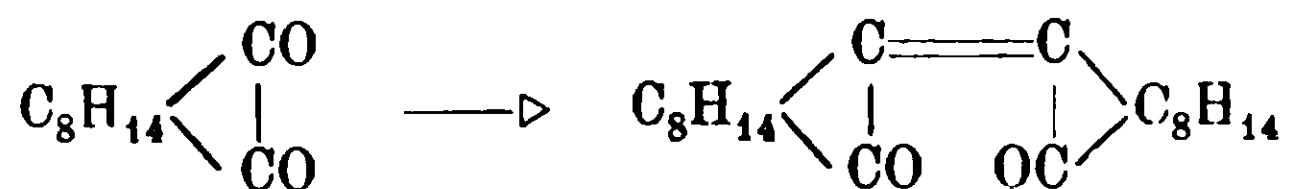
Ugualmente strana è l'osservazione che io ho fatto molto tempo addietro pure sul chinone della canfora.

Come Graebe e Gfeller [2] dall'acenaftenchinone per riduzione con HJ e Ph rosso ottennero il biacenaftilidendione:

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6\langle\begin{matrix}C=\!=\!=C\\ |\qquad |\\ CO\quad OC\end{matrix}\rangle C_{10}H_6$$

[1] Chem. Zeitung N. 16 d. J. S. 149.

[2] Berichte 1892, 652; Ann. d. Ch. 276, 1 e Berichte 1893, 2354.

tentavo io di preparare un prodotto analogo partendo dal chinone della canfora:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=\!=\!=C\\|\quad\quad|\\CO\quad OC\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$

per poterlo paragonare ai miei prodotti del gruppo della dicanfora.

Osservai invece che il chinone della canfora riscaldato, come avevan fatto i chimici che ho citati, per 4 ore a 115-125° con HJ e Ph rosso resta inalterato. Se però si fa innalzare la temperatura sino a 150° non si ottiene che acido canforico.
Gr. 2,75 di chinone della canfora, gr. 0,3 di fosforo rosso e cc. 25 di HJ al 20 % furono riscaldati in tubo chiuso a 150° per ore 4. Il prodotto della reazione fu distillato a vapor d'acqua e il distillato estratto con etere lasciò un residuo scarsissimo che ho trascurato.

Le acque rimaste nel pallone filtrate e concentrate alquanto col raffreddamento diedero un deposito di cristalli prismatici bianchi p. f. 178-180°, che si scioglie negli alcali e riprecipita con gli acidi. Per assicurarmi che era acido canforico ne preparai l'anidride col metodo rapido descritto da me e da Manuelli [1]: fuse a 217-218°. Resta a ricercare se con dei tentativi per temperature intermedie tra i 125 e i 150° si potrà riuscire ad isolare la dialdeide dell'acido canforico che non è ancora conosciuta.

III.

Sulla posizione del bromo nell'acido bromocanfocarbonico e nella bromocanfora.

È noto che l' acido bromocanfocarbonico [2] bollito con acqua perde CO_2 e dà una bromocanfora identica a quella che si ottiene nell'azione del bromo sulla canfora. Il bromo in questa sostanza, si ammette che sia legato al carbonio (β) che nella canfora è me-

(1) R. Acc. Lincei Rend. 1896, II, 264 e Gazz. chim. ital. 1896, II, 477.
(2) Berichte 1873, 1092 e Gazz. chim. ital. XXIII, I, 70.

tilenico e nell' ossidazione in acido canforico diventa carbossile, perchè anche la bromocanfora per ossidazione con permanganato potassico si trasforma teoricamente in acido canforico [1].

Siccome però l' ossidazione è sempre un processo molto complesso, potrebbe nascere il dubbio che anche se si trovasse in altre posizioni il bromo potrebbe essere eliminato prima, contemporaneamente o dopo la formazione dei carbossili.

Non credo inutile quindi riferire le seguenti esperienze che quantunque abbiano condotto a risultati negativi, dimostrano all' evidenza la posizione del bromo nell'acido bromocanfocarbonico e quindi nella bromocanfora.

Ho dimostrato che l'acido canfocarbonico per l'azione del nitrito sodico si trasforma in isonitrosocanfora [2] e che questa sostanza anche se preparata col metodo di Claisen e Manasse [3] si trasforma in acido β-canferaminico e in β-mononitrile dell'acido canforico [4] per una serie di reazioni blande: evidentemente quindi il CO_2H nell' acido canfocarbonico è legato al carbonio (β) che diventa carbossibile nell'ossidazione della canfora in acido canforico.

Se il bromo avesse occupato una posizione diversa dalla β, restando nell' acido bromocanfocarbonico inalterato il gruppo $-CH.(CO_2H).CO-$ che è quello che si trasforma in $-C(NOH).CO-$ per l' azione del nitrito sodico avrei dovuto ottenere una bromoisonitrosocantora.

Ciò nel fatto non avviene: l'acido bromocanfocarbonico si scioglie quando si agita con una soluzione acquosa di nitrito sodico, mentre si sviluppano dei vapori nitrosi, però da questa soluzione per quanto a lungo si mantenga il contatto sia a temperatura ordinaria che riscaldando debolmente a bagno maria, riprecipita del tutto inalterato.

Ho cercato anche se si potesse ottenere bromoisonitrosocanfora per l' azione dell' acido nitrico fumante, come Pröpper [5] ottenne

[1] Gazz. chim. ital. 1887, 242.

[2] Gazz. chim. ital. XXIII, I, 85. Ritornerò quanto prima su questa trasformazione per definire se l' isonitrosocanfora che così si ottiene sia o no stereoisomera con quella che si prepara col metodo di Claisen e Manasse.

[3] Ann. d. Ch. 274, 71.

[4] Gazz. chim. ital. XXVI, I, 405.

[5] Beriehte 1882, 1154 e 1883, 67.

dall' etere monocloroacetacetico l' etere cloroossimidoacetico, ma anche in questo modo l'acido bromocanfocarbonico o rimane inalterato o si decompone in parte in bromocanfora, senza formazione di alcuna traccia d'isonitrosocomposto.

Possiamo concludere quindi che nell' acido bromocanfocarbonico manca il gruppo $—CH(CO_2H).CO—$ e che quindi il Br. e il carbossile si debhono trovare legati al medesimo atomo di carbonio (β), nel modo $—CBr(CO_2H)CO—$.

Quale poi dei due sostituenti, il CO_2H o il Br, occupi la posizione cis o trans è difficile determinarlo, poichè, sebbene non si ottenga [1] nella decomposizione dell'acido canfocarbonico la transbromocanfora di Mahrs [2], non è improbabile che questa sostanza al momento in cui si forma sia più facilmente trasformabile nell'isomero cis di quello che non ci abbia descritto l'autore che l'ha scoperto.

IV.

Sull'α- e β-bibromocanfora.

Poichè gl'innumerevoli lavori sui prodotti che si ottengono con gli agenti energici sulla molecola della canfora, come sono quelli che determinano la disidratazione e l' ossidazione, hanno condotto alle conclusioni più disparate, in tutte le ricerche sperimentali che ho pubblicato su questa sostanza [1] mi sono proposto costantemente lo scopo di ottenere per mezzo di reazioni blande dei derivati che dessero delle nozioni precise sopra una data regione della molecola, lasciando sempre facile la via di ritorno alla canfora, per potere così dimostrare quel fatto che in un campo di simil natura si dovrebbe tenere sempre di mira, che cioè in tali reazioni non si sia modificato il concatenamento primitivo degli atomi nella molecola.

A questo scopo infatti sono dirette le mie ricerche sull' acido canfocarbonico e sull'isonitrosocanfora che contemporaneamente ad

(1) Gazz. chim. ital. XXIII, I, 70.
(2) Journ. ch. Socy. 1890, I, 828.
(3) Gazz. chim. ital. XXI, II, 567; XXIII, I, 70, 85 e 300; II, 314; XXIV, I, 405; XXVII, I, 149, 197 e 203.

altri, com'è da aspettarsi io un argomento tanto studiato, mi condussero a dimostrare la presenza e il funzionamento del gruppo $-CH_2-CO-$ nella molecola della canfora e quelle pubblicate recentemente sulla bromocanfora e la dicanfora con le quali potei dimostrare per la formazione del dicanfaueasandione, (composto chinonico evidentemente essaciclico poichè per l'azione dell'acido cloridrico a temperatura molto elevata si trasforma nell'isomero ossidrilico, ma il nucleo non si scinde) la presenza del gruppo.

$$-CH_2-CO-CH=$$

nella molecola della canfora e mettere quindi fuori discussione definitivamente la forma di Kekulé e le due di Bredt che lo non contengono.

Continuando in questo genere di lavori, che chiamerei di ricognizione, ho rivolto la mia attenzione sopra due derivati della canfora che sono conosciuti da lungo tempo e sono l'α- e la β-bibromocanfora, nelle quali è bene avvertire che le lettere α e β non stanno ad indicare alcuna posizione.

Numerose ricerche sono state eseguite su queste due sostanze, ma nessuna ha condotto allo scopo desiderato di dimostrare quale posto occupino i due atomi dell'alogeno; soltanto per l'α si può asserire che uno degli atomi di Br occupa lo stesso posto (β) che nella monobromocanfora, nella quale si trasforma per riduzione.

I fatti più importanti che si conoscono su queste due sostanze sono i seguenti: con amalgama di sodio, etere e HCl danno tutte e due canfora; con amalgama di sodio e alcool l'α dà monobromocanfora e canfora, la β dà prodotti della serie canfolenica; l'α riscaldata in atmosfera di HBr gassoso a 120° si trasforma nella β, ma non si conosce la trasformazione reciproca. Nell'α gli atomi di bromo entrano in reazione più difficilmente che nella β e soltanto da quest'ultima si è ottenuta una tribromocanfora.

Io ho incominciato col fare un saggio sull'azione del sodio (1 mol.) sull'α-bibromocanfora in soluzione nel toluene assoluto, nelle condizioni che ho descritto per la bromocanfora [1] per ricercare se

[1] Gazz. chim. ital. XXVII, I, 157.

si fosse formato il dicanfanessandione: ottenni infatti un abbondante residuo giallo non volatile a vapor d'acqua, però, siccome isolai in questa reazione notevole quantità di bromocanfora alla quale si sarebbe potuto attribuire la formazione del dicanfanessandione, non insistei nello studio dettagliato di questa reazione e mutai indirizzo.

Dalle conoscenze che possediamo sull'α-bibromocanfora come anche dalla esperienza sopra detta si ricava che uno dei due atomi di bromo, il secondo introdotto, si elimina più facilmente, perchè dalla bibromo si riottiene la monobromo; o ciò che è lo stesso deve prestarsi più facilmente alle reazioni. Ho cercato quindi di sostituire alla questione della posizione dei due atomi di bromo quest'altra di più facile soluzione: unire due molecole del prodotto nel posto occupato dal secondo atomo di bromo e determinare la distanza alla quale si troveranno fra di loro i due CO e i due atomi di Br rimanenti in questa nuova dicanfora bibromurata. E poichè la bromocanfora, come ho dimostrato, reagisce più facilmente a circa 80-85° col sodio, tentai di raggiungere lo scopo prefissomi usando come solvente l'etere assoluto e impiegando 1 atomo di sodio per 1 molecola di α-bibromocanfora.

L'esperienza che descrivo dimostra come avvenga difatti quello che aveva previsto.

Versai gr. 7,7 (1 at.) di sodio tagliato in fili molto sottili in cc. 500 di etere assoluto e dopo aver fatto ricadere per circa un'ora per eliminare ogni traccia di umidità nell'apparecchio feci raffreddare e aggiunsi gr. 103 (1 mol.) di α-bibromocanfora anidra, che si sciolse subito, e feci bollire a ricadere per circa 9 ore; però dopo circa 4 ore quasi tutto il sodio s'era bromurato. Dopo raffreddamento aggiunsi acqua e siccome non rimaneva alcun globulino di sodio inalterato, agitai per due volte con acqua la soluzione eterea in imbuto a rubinetto.

La soluzione acquosa, acidificata con acido solforico diluito diede appena un leggiero intorbidamento; e con etere non si estrasse che una scarsissima quantità di sostanza che trascurai.

La soluzione eterea già disseccata sul solfato sodico anidro, dopo la distillazione del solvente lasciò un residuo oleoso, che, decantato in una capsula, col riposo di una notte si rappprese in una massa di cristallini aghiformi bianchi, inquinati da un olio.

La raccolsi su filtro alla pompa, pigiandola bene. L'olio col riposo dà un nuovo deposito di cristallini che si raccolgono ugualmente. Il residuo oleoso distillato a vapor d'acqua fornisce bromocanfora ordinaria p. f. 76°.

Il prodotto solido così separato si spreme tra carta, si lascia per circa un giorno tra carta da filtro all'aria e si cristallizza due o tre volte da ligroina, dov'è solubilissimo.

Gr. 0,2518 di sostanza fornirono gr. 0,4790 di CO_2 e gr. 0,1378 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{15}BrO$
C	51,86	51,94
H	6,08	6,49

Una determinazione di peso molecolare eseguita dallo studente Sanna col metodo crioscopico in soluzione nella benzina diede i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbass. term.	Peso molec.
2,5785	0°,346	365

Calcolato per $C_{10}H_{15}BrO$ p. m. 231.
$(C_{10}H_{15}BrO)_2$ p. m. 460.

evidentemente quindi il prodotto ottenuto è una dicanforabibromurata e la differenza in meno tra il calcolato e il trovato deve attribuirsi alla facilità con la quale questa sostanza elimina HBr.

Fonde a 128-129°. Bellissimi aghi bianchi sottili, che si possono ottenere lunghi anche parecchi centimetri. Ha odore simile a quello della monobromocanfora ordinaria. È solubilissima in tutti i solventi organici, meno nell'acido acetico. È degna di nota la tendenza che ha ad eliminare HBr; quando è pura più lentamente, tuttavia dopo parecchi giorni si possono constatare i fumi di HBr e sulla sostanza dei punti colorati. Se è impura l'eliminazione dell' HBr avviene con molto maggiore rapidità: e così mi accadde che avendo dovuto abbandonare, pur troppo per ragioni indipendenti dalla mia volontà, circa 100 gr. di sostanza che aveva preparato e cristallizzato una sola volta da ligroina, dopo circa un mese trovai che dalla boccetta in cui era chiusa con turacciolo

che non teneva bene sfuggivano dei fumi di HBr e la massa, che prima era cristallina, rappresa in una poltiglia quasi fluida.

Sulla β-bibromocanfora non ho eseguito finora che una sola esperienza in soluzione nell'etere assoluto e nemmeno di quella per la solita ragione potei compire lo studio. Dirò qui soltanto che anche facendo agire 1 atomo di sodio per 1 mol. di bibromocanfora, tutti e due gli atomi di bromo di ciascuna molecola reagiscono e metà della β-bibromocanfora resta inalterata. Dall'acqua di lavaggio acidificando precipita abbondantemente un olio che ancora non ho studiato, ma alla cui formazione evidentemente deve contribuire l'azione secondaria dell'acqua sul prodotto dell'azione del sodio sulla β-bibromocanfora; azione secondaria che cercherò di evitare.

V.

A proposipo della seduta che si terrà al congresso dei naturalisti a Braunschweig sulla costituzione della canfora.

Bandita dal congresso di Francoforte, la quistione sulla formola di costituzione della canfora avrà quest'anno l'onore di una seduta speciale a quello di Braunschweig.

Senza dubbio il materiale sperimentale si è ancora molto arricchito; si potrà però venire ad una conclusione molto fondata o decisiva ?

Ripeto ciò che dissi in altro lavoro (¹) : in nessuna sostanza come nella canfora i preconcetti fondati su esperienze unilaterali sono stati più nocivi. Abbiamo avuto un lungo periodo in cui sia per la facilità con la quale si ottiene il cimene, sia per l'autorità del nome di Kekulé s' impose quasi come definitiva la formola di biidroketocimene. Le importanti ricerche di Armstrong e Miller del 1883 (³), che pure scuotendone la fede non trovarono seguaci

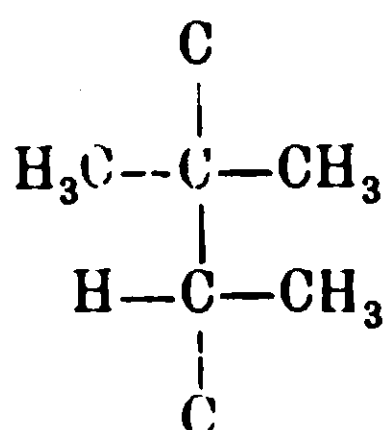
(¹) Gazz. chim. ital. XXI, II, 545 e XXIII, I, 80.

(²) Berichte 1878.

(³) Berichte 1883. 2255.

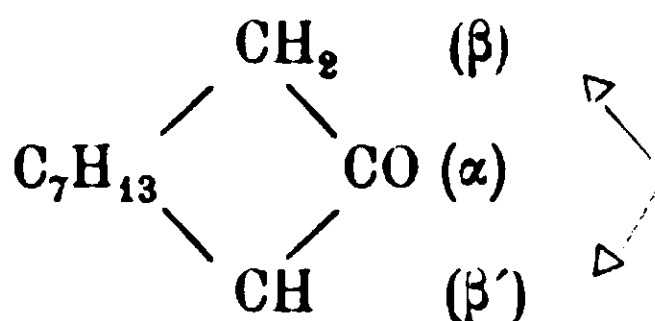
e la critica che io ne pubblicai nel 1891 [1] hanno fatto abbandonare il concetto di Kekulé e accettare in tutte le formole che sono seguite a quella che io allora proposi il concetto che io ho introdotto, e si trova bene esposto nel breve riassunto del mio lavoro pubblicato nei Berichte [1], che cioè la canfora è un composto bioiclico (senza isopropile libero) di tal natura che i due nuclei si possono aprire facilmente in tutti i posti dando origine ai prodotti più svariati.

Però un nuovo preconcetto, fondato anch' esso sopra un fatto sperimentale senza dubbio di grande importanza, ha invaso il campo della discussione, che cioè nella canfora esista il gruppo [2]

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ H_3C - C - CH_3 \\ | \\ H - C - CH_3 \\ | \\ C \end{array}$$

perchè tra i prodotti di ossidazione della canfora e dell'acido canforico si è trovato anche l'acido trimetilsuccinico.

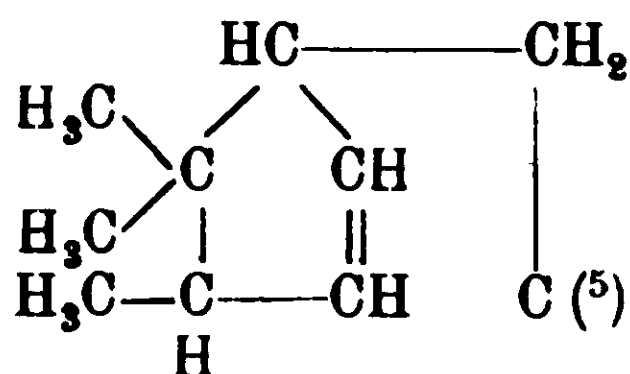
Conosciamo noi finora tali fatti sperimentali che ci permettano di asserire che quell'aggruppamento esista anche nella canfora?

A me pare non solo che manchino, ma che ne possediamo invece degli altri i quali ci potrebbero far ritenere il contrario, che cioè uno di quei tre metili si formi nell'apertura del secondo nucleo, quello dell'acido canforico.

Rappresentiamo infatti col seguente schema la formola della canfora:

Risulta dalle esperienze che si conoscono che si arriva all'acido

(1) Gazz. chim. ital. XXI, II, 541-569 e Berichte XXV, 725 Ref.
(2) Berichte 1898, 3051.

trimetilsuccinico quando si passa per l' acido canforico, o più generalmente quando la rottura nel primo nucleo della canfora avvenga nel legame $\alpha\beta$. Ma se questo distacco avviene nel legame $\alpha\beta'$, come nella serie canfolenica, per quanti prodotti e con processi diversi si siano ossidati da Wallach [1], Behal [2] e Tiemann [3] non si è ottenuto più l'acido trimetilsuccinico [4], bensì composti bimetilati con i due metili legati sempre allo stesso atomo di carbonio; e per quanto ingegnose siano le speculazioni di Tiemann, non si arriva a capire come mai più specialmente tra i numerosi prodotti di ossidazione della serie β-canfolenica ai quali si attribuisce lo schema di costituzione

```
                HC———————CH₂
 H₃C      /  \              |
      \C      CH            |
 H₃C/  |       ||           |
 H₃C—C———CH           C (5)
        H
```

non si rinvengano nemmeno tracce dell'acido trimetilsuccinico, che invece tanto facilmente e con i medesimi processi si ottiene per la via dell'acido canforico.

Io quindi ritengo che non sia giunto ancora il tempo in cui alcuna formola possa trovare quasi una sanzione nel congresso, a meno che fatti non ancora pubblicati non verranno a chiarire la questione fondamentale che ho indicato, per la quale, tolta la formola di Bredt, che per le mie esperienze sul dicanfanessandione [6] non è più discutibile, non restano che quelle di Tiemann e di Wagner. Propongo poi che, ad evitare nei giornali delle discussioni

(1) Ann. d. Ch. **269**, 389.

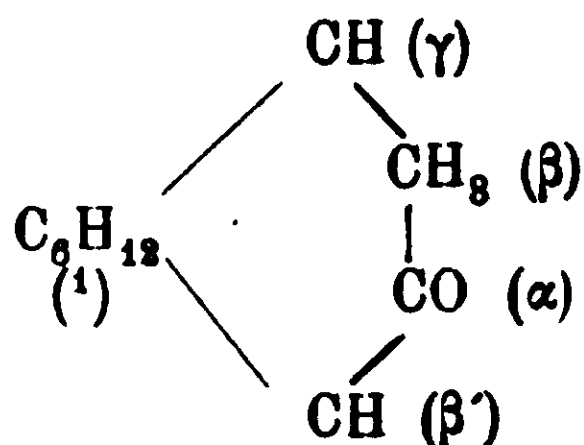
(2) Compt. Rend. **121**, 218, 256 e 465.

(3) Berichte d. deut. Ch. Gesell XXVIII, 1079 e 2166; XXIX, 3006; XXX, 242, 321, 404 e 594.

(4) Tiemann e Semmler credettero nel 1895 di avere ottenuto tra i prodotti di ossidasione dell'acido pinonico proveniente dal pinene anche l'acido ossitrimetilsuccinico e da questo per riduzione con HJ il trimetilsuccinico. Questo fatto però, che sarebbe stato di grande importanza non solo per la costituzione del pinene, ma anche della canfora, poichè l'acido pinonico fa parte anche dei prodotti della serie canfolenica, dai medesimi chimici venne tosto smentito. Berichte 1895, 1851 e 2178; 1896, 3016, 3023 e 3028.

(5) Berichte 1897, 248.

(6) Gazz. chim. ital. 1897, I, 197 e Rend. Acc. Lincei 1897, 145, voi. VI.

quasi oziose su alcune formolo, la canfora sia rappresentata con lo schema grezzo seguente :

nel quale sono messe in evidenza tutte quelle parti del perimetro della molecola finora rigorosamente dimostrate.

Roma, Istituto di Chimica generale dell'Università, luglio 1897.

Contributo allo studio di alcune reazioni del ferricianuro di potassio col glucosio e loro applicazione nell' analisi volumetrica;

nota di N. TARUGI e G. NICCHIOTTI.

(*Giunta il 15 maggio 1897*).

Già si sapeva che il ferricianuro di potassio in soluzione alcalina veniva ridotto da una soluzione di glucosio ma nessuno sino adesso si era occupato di osservare quali prodotti di ossidazione del glucosio si formavano, quali cambiamenti subiva la reazione col cambiare delle concentrazioni, quanta parte avesse la potassa al completamento della riduzione e con quale velocità questa si effettuasse.

Anzitutto facendo reagire in soluzione neutra quantità piccolissime di ferricianuro di potassio con quantità assai grandi di glu-

(1) L'H in posizione γ fu dimostrato da Angeli nelle ricerche sui canfenone, il quale per idrogenazione ridà canfora (R. Acc. Lincei Rend. 1894, I, 453 e Gazz. chim. it. XXIV, II, 44 e e 817); l'H in posizione β' da me con la scoperta della condensazione chinonica delle $\beta\beta$-dicanfora, chinone che per idrogenazione si scinde e ridà dicanfora e poi canfora (l. c.).

cosio, per un' ora, alla temperatura di 100°, ci siamo assicurati mediante determinazioni del ferricianuro, che in tali condizioni non avviene alcuna reazione tra il ferricianuro stesso e il glucosio. Nella tavola che segue riportiamo i risultati delle nostre esperienze.

Tavola I. *Temperatura 100° C.*

Esp.	Ferricianuro impiegato	Glucosio impiegato	Durata della reazione	Ferricianuro trovato
I.	gr. 0,0329	gr. 0,018	60'	gr. 0,03280
II.	" "	" 0,036	"	" 0,03279
III.	" "	" 0,072	"	" 0,0328
IV.	" "	" 0,144	"	" 0,0329
V.	" "	" 1,800	"	" 0,0328
			media	gr. 0,032815

Il ferricianuro fu dosato volumetricameate determinando con una soluzione di $\frac{Na^2S^2O^3}{100}$ l'jodio messo il libertà.

Era poi ieteressante determinare, dentro qui limiti di tempo e di temperatura in cui esperimentavamo con la soluzione di ferricianuro e di glucosio, la quantità di ferricianuro trasformata in ferrocianuro dalla potassa stessa.

Il quadro seguente riassume le nostre esperienze in proposito:

Tavola II. *Temperatura 100° C.*

Esp.	Ferricianuro impiegato	Potassa	Tempo	Ferricianuro trovato
I.	gr. 0,329	gr. 0,0056	60'	gr. 0,3285
II.	" "	" 0,0112	"	" 0,03280
III.	" "	" 0,0168	"	" 0,03282
IV.	" "	" 0,056	"	" 0,01280
V.	" "	" 0,56	"	" 0,0327
			media	gr. 0,32774

Possiamo perciò ritenere che in tali condizioni l'azione della potassa sul ferricianuro sia nulla. Sopra 10 cm³ di soluzione normale di ferricianuro di potassio cui fu aggiunto 1 cm³ di soluzione normale di potassa fu fatto cadere goccia a goccia una soluzione pure normale di glucosio tenendo costantemente la temperatura di 100°. In queste condizioni per quanta grande fosse la quantità di glucosio aggiunta non fu possibile di avere la riduzione completa del ferricianuro di potassio.

Ripetemmo l'esperienza ed abbiamo provato, aggiungendo gradatamente sempre maggior quantità di potassa, che per ridurre completamente 10 cm³ di potassa (sol. norm.) e 2 cm³ di soluzione normale di glucosio. Indipendentemente la reazione avviene tra 10 molecole di ferricianuro, 17 di potassa e 2 molecole di glucosio.

Rimaneva a vedere quali erano i prodotti di ossidazione del glucosio che si formavano e in che quantità. Come criterio per la determinazione quantitativa dei prodotti di ossidazione di trasformazione del glucosio, abbiamo preso la differenza di alcalinità del liquido dopo la reazione e numerose esperienze tra di loro concordanti ci hanno dimostrato che dei 17 cm³ di potassa durante la reazione 13 si sono saturati; difatti basta aggiungere alla mescolanza di 10 molecole di ferricianuro, di 17 di potassa, e 2 di glucosio, dopo che è avvenuta la riduzione, 3 molecole di acido cloridrico per avere un liquido neutro.

Avendo osservato, acidulando il liquido, uno sviluppo abbastanza visibile di anidride carbonica, cosa che non si avverte neutralizzando la medesima quantità di potassa prima di reagire, abbiamo determinato la quantità di anidride carbonica nel miscuglio delle tre sostanze ingredienti appena mescolate a bassa temperatura, cioè prima che reagissero e poi dopo avvonuta la riduzione e la media di tre determinazioni molto prossime tra loro ha dato :

Per gr. 3,29 di ferric. $+17$ cm³ $\frac{KOH}{n} + 2$cm³ $\frac{C^6H^{12}O^6}{n}$ dopo la reazione gr. 0,134 di CO^2.

Per gr. 3,29 di ferric. $+17$ cm³ $\frac{KOH}{n} + 2$cm³ $\frac{C^6H^{12}O^6}{n}$ prima della reazione gr. 0,0150 di CO^2

cioè la formazione di gr. 0,0084 di CO^2 che si trova combinato con la potassa.

Durante l'acidificazione con acido solforico abbiamo notato pure lo sviluppo di acido acetico rese ancora più manifesto (per aggiunta di alcool) dalla formazione di etere acetico.

Mediante l'acetato di piombo è stato separato l' acido ferrocianidrico e il liquido filtrato trattato con acido cloridrico prima e poi con acido tioacetico per separare l'eccesso di piombo si è fatto evaporare sino a scacciamento di acido acetico, di acido tioacetico, di idrogeno solforato, e di acido cloridrico; si è ripreso con acqua si è filtrato e di nuovo si è fatto evaporare e queste riprese con acqua evaporazioni si sono ripetute finchè il liquido non mandava più odore di acido acetico, nè conteneva più acido cloridrico libero, facendo anche tutto l' acido acetico, tioacetico, e cloridrico erano scacciati abbiamo osservato la reazione del residuo che si mostrò fortemente acido. Dopo conveniente concentrazione separavamo il cloruro potassico precipitato e così evaporando ancora si ottenne un liquido vischioso incristallizzabile e che riduceva il liquido di Fehling. Saturammo questo sesiduo con carbonato di calcio e dopo filtrazione si fece di nuovo evaporare, si ottenne così un residuo solido cristallizzato che permetteva la purificazione mediante ripetute cristallizzazioni. Asciugato sotto la campana pesato e seccato nella stufa a 120^0 dà:

Sostanza gr. 0,218 perdono a 120^0 gr. 0,0166 di acqua.
Sostanza gr. 0,2026 danno gr. 0,0477 di $CaCO^2$.

	calcolato per $\left.\begin{matrix} C^6H^{11}O^7 \\ C^6H^{11}O^7 \end{matrix}\right\rangle Ca . H^2O$	trovato
Ca $^0/_0$	9,3	9,9
H^2O $^0/_0$	7,7	7,5

È il gluconato di calcio $(C^6H^{11}O^7)^2$ Ca . H^2O [1].

Ripreso il gluconato di calcio con alcool assoluto e fattovi passare una corrente di acido cloridrico gassoso si è formato pure una massa cristallina che purificato ed asciugata all'analisi dà poi:
Gr. 0,246 di sostanza Gr. 0,4562 di $CaCO^3$.

Osservazione. Naturalmente per la preparazione del gluconato di calcio abbiamo dovuto riunire i residui acidi di varie esperienze.

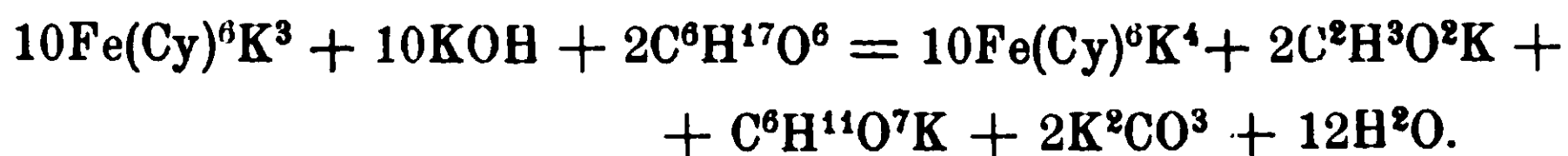
[1] " Habermann, Zur. Kenntniss einiger Zuckeranten „. Ann. 155, 121.

Gr. 0,201 di sostanza Gr. 0,1044 di AgCl.

	calcolato por $(C^6H^{11}O^7[C^2H^5])CaCl^2$	trovato
Ca %	7,15	7,4
Cl %	12,7	12,9

È il composto etilgluconico col cloruro di calcio (1).

Da quest'analisi è indubbiamente provata la formazione dell'acido glucomico il quale, come si sa, si forma per l'azione di moltissimi ossidanti sul glucosio. Il cloro (2), il bromo (3), l'idrato di rame e l'idrato di bario (4), l'ossido giallo di mercurio (5) trasformano il glucosio in acido gluconico. Questi dati ci bastano per determinare con sicurezza l'andamento della reazione da noi studiata esprimibile con l'equazione seguente :

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 10KOH + 2C^6H^{17}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + 2C^2H^3O^2K + $$
$$+ C^6H^{11}O^7K + 2K^2CO^3 + 12H^2O.$$

Difatti il calcolo di tale equazione ci dimostra che l'anidride carbonica formata è di gr. 0,0088 e noi abbiamo trovato gr. 0,0084 cifra abbastanza concordante con la teoria. La determinazione alcalimetrica ha mostrato che delle 17 molecole di potassa 13 sono sparite e le altre 4 si trovano combinate coll'anidride carbonica trovata in rapporti tali da formare carbonati di potassio e l'equazione sovraesposta è in perfetta armonia con i dati esperimentali. Abbiamo già detto lin da principio che il liquido dopo terminata la riduzione veniva trattato con acetato di piombo allo scopo di separare l'acido ferrocianidrico.

Raccolto il precipitato fu lavato accuratamente cioè fino a che le acque di lavaggio non decoloravano più una soluzione diluitissima di permanganato di potassio acida per acido solforico e calda.

Fatto questo il precipitato convenientemente raccolto veniva

(1) Habermann, " Zur. Kenntniss einiger Zuckerarten ". Ann. 155, 121.
(2) Habermann " " " " Ann. 155, 121.
(3) Kiliani " " " " Ann. 205, 182.
(4) Habermann, Monatscbeft für Chemie 5, 651.
(5) Herzbelol, " Zur Kenntnies einiger Zuckerarten ". Ann. 245, 32.

trattato con acido solforico diluito e determinammo con una soluzione titolata di permanganato la quantità di acido ferrocianidrico.

La soluzione di permanganato era tale che 10 cm³ venivano decolorati da 10 cm³ di soluzione normale di ferrocianuro potassico purissimo: come media di tre determinazioni impiegammo per avere la colorazione rossa 9,5 cm³ di permanganato potassico : il calcolato richiederebbe 10 cm³.

Dell' acido gluconico naturalmente non se ne può formare che una sola molecola, dato il numero degli atomi di carbonio che abbiamo in reazione, altri due atomi hanno formato due molecole di anidride carbonica. Rimarrebbe da discutere solamente, partendo dal criterio del numero degli atomi di carbonio se dell'acido acetico se ne sono formate due molecole o piuttosto una ed altri composti del carbonio; ma la mancanza di ogni rapporto cogli altri elementi, per ipotesi diverse dall'ammettere due molecole di acido acetico, ci autorizza a sostenere l'equazione citata. Trattandosi di reazioni così complicate era prevedibile già a priori che nessuna delle formule adottate per la determinazione del numero delle molecole reagenti fosse in questo caso applicabile, pure abbiamo, coi dati esperimentali ottenuto, sviluppate tanto la formula delle trasformazioni multimolecolari :

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{T'}{2T' - T''}$$

che l'altra :

$$n = \frac{l \frac{dc}{d.t} : \frac{dc''}{d.t}}{l(C' : C'')}$$

ma le costanti ottenute erano cifre talmente lontane tra loro e senza alcuna relazione che non crediamo opportuno neppure di riportarle. La formula delle proporzionalità

$$\mathrm{Cost}\ \frac{x}{t}$$

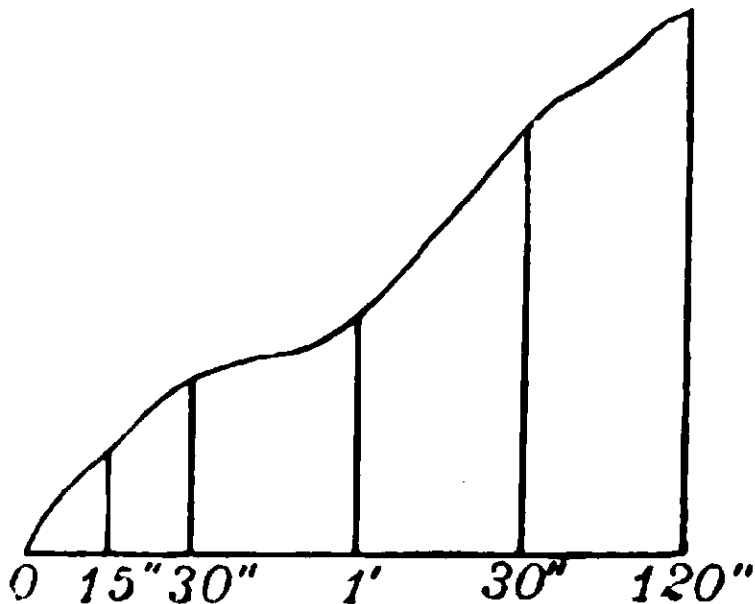
ha dato invece risultati soddisfacenti :

Concentrazione.

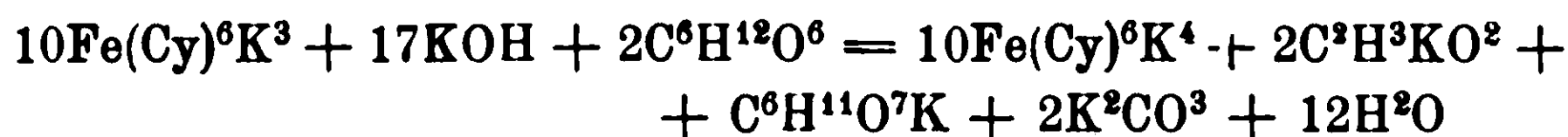
Ferr. gr. 3,20+gr. 0,952 potassa+gr. 0,36 glucosio T. 100° C

	x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
gr.	0,57	15''	0,038
„	0,988	30	0,0399
„	1,316	60	0,0219
„	2,54	90	0,028
„	3,29	120	0,0274

Come si vede dopo due minuti la riduzione del ferricianuro è completa e queste punto si diagnostica con somma facilità e assoluta esattezza giacchè finchè nel liquido esiste quantità minima di ferricianuro esso rimane colorato in giallo e appena che la trasformazione totale è avvenuta diviene assolutamente incoloro, e se la quantità di glucosio aggiunta supera quella necessaria alla trasformazione del ferricianuro, allora il liquido si fa pure da giallo incoloro, ma dopo un poco assume una colorazione rossa e tramanda un odore di zucchero bruciato. Di questo punto di riduzione, controllato e trovato esattissimo colle determinazioni di ferricianuro, ci siamo serviti continuamente per determinare la quantità di glucosio necessaria per ridurre completamente a 100° una data quantità di ferricianuro e per fissare quindi il tempo necessario alla riduzione completa.

Abbiamo scelto la temperatura di 100° perchè a temperature più basse la riduzione si effettua così lentamente da rendere lo studio di queste trasformazioni meno esatto e più esperimentalmente difficoltoso. Basta osservare i valori ottenuti della formula $\frac{x}{t} = c$ per persuadersi che simile reazione non è, per quanto si avvicini rappresentabile da una retta ma bensì dalla curva

Antecedentemente avendo osservato che per l'effettuazione della reazione è indispensabile una data quantità di potassa abbiamo voluto esperimentare ancora se un aumento di essa producesse cambiamento nella trasformazione o per lo meno nella velocità di reazione.

L'aumento di potassa non cambia per nulla l'equazione

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 17KOH + 2C^6H^{12}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + 2C^2H^3KO^2 + \\ + C^6H^{11}O^7K + 2K^2CO^3 + 12H^2O$$

giacchè per la riduzione completa abbisogna la medesima quantità di glucosio e il grado di alcalinità è di tanto superiore quanto maggiore è la potassa aggiunta. Mentre però l'aumento di potassa non influisce sull'andamento ponderale della reazione, influisce bensì a rendere più esatte le costanti della formula di proporzionalità le quali a differenza di quelle delle formule logaritmiche sembrano suscettibili di modificazioni per presenza di idrati alcalini.

Concentrazione.

Ferr. gr. 3,29+gr. 1,008 KOH+0,360 $C^6H^{12}O^6$ T. 100° C

x Quantità trasformata		t tempo	$\frac{x}{t}$
gr.	0,521	15''	0,0377
„	1,118	30	0,0372
„	1,600	45	0,0355
„	2,378	60	0,0395
„	2,532	75	0,0337
„	3,29	90	0,0365

La reazione è rappresentabile con una retta e la riduzione si è effettuata in 90'' piuttosto che in 120.

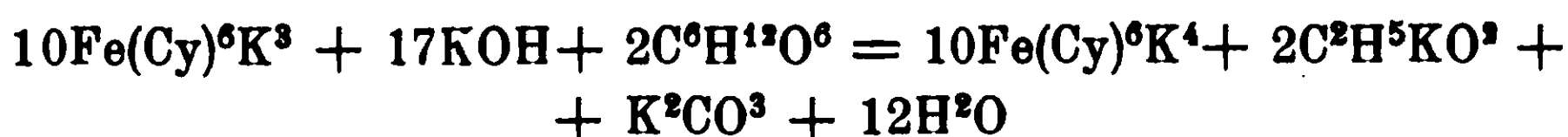
Concentrazione.

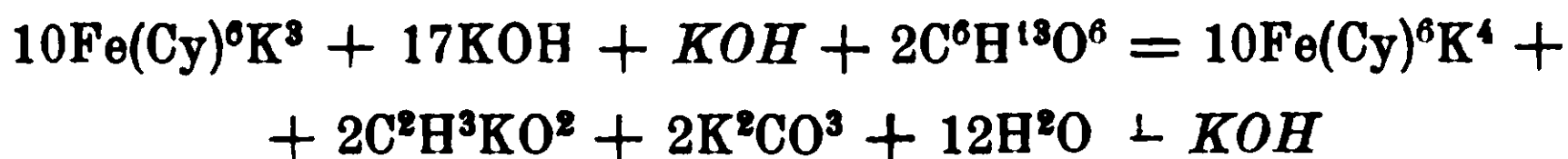
Ferr. gr. 3,29+gr. 1,064 KOH+gr. 0,360 $C^6H^{12}O^6$ T. 100° C

x Quantità trasformata		t tempo	$\frac{x}{t}$
gr.	0,421	15''	0,0280
„	0,990	30	0,0330

gr.	1,625	45″	0,0361
„	2,393	60	0,0391
„	2,621	75	0,0349
„	2,812	90	0,0312
„	3,021	120	0,0250
„	3,29	150	0,0219

Seguitando ad aggiungere potassa si vede che l' aumento della reazione, per ciò che riguarda la velocità di trasformazione viene turbato e già più non si lascia rappresentare da una retta ma bensì dalla curva e occorrono 150″ per la riduzione completa. Perciò possiamo concludere che mentre l'equazione

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 17KOH + 2C^6H^{12}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + 2C^2H^5KO^2 + \\ + K^2CO^3 + 12H^2O$$

esprime esattamente la trasformazione chimica, l'equazione

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 17KOH + \mathit{KOH} + 2C^6H^{13}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + \\ + 2C^2H^3KO^2 + 2K^2CO^3 + 12H^2O + \mathit{KOH}$$

rappresenta la condizione più favorevole riguardo alla velocità di trasformazione del ferricianuro di potassio in ferrocianuro mediante il glucosio.

Esperimentando quindi con soluzioni decimonormali abbiamo osservato che l'andamento di tale reazione è assolutamente diverso. In queste condizioni la quantità di glucosio da impiegarsi per ridurre completamente il ferricianuro varia a seconda della quantità di potassa introdotta.

Per 10 cm³ di soluzione decimonormale di ferricianuro sono indispensabili perchè avvenga la riduzione totale per lo meno 10 cm³ di soluzione decimonormale di potassa: al disotto di questa quantità qualunque sia quella di glucosio la riduzione completa non avviene. Ciò trova ampia spiegazione nella formazione, come vedremo, di 10 molecole di ferrocianuro di potassio. Facendo cadere sopra 10 cm³ di soluzione decimonormale di ferricianuro alla tem-

peratura di 100°, cui furono aggiunti 10 cm^3 di soluzione decimo normale di potassa, a goccia a goccia una soluzione di glucosio decimonormale, necessitano di questa, perchè la riduzione sia completa, 72 cm^3, vale a dire la trasformazione succede tra 10 molecole di ferricianuro, 10 di potassa e 72 di glucosio. Il liquido dopo la reazione apparisce fortemente acido, odora di acido acetico, e sono occorsi per la neutralizzazione in un'esperienza 42 cm^3 di soluzione decimonormale di potassa, in un' altra 41 cm^3 ed in una terza 43 cm^3. Separato nel modo sopra descritto il ferricianuro l'abbiamo determinato e come media di varie determinazioni abbiamo consumato 9,2 cm^3 di soluzione di permanganato della quale 10 cm^3 corrisponderanno a gr. 0,399 di ferricianuso.

La cifra 9,2 trovata abbastanza prossima al 10 oltre dieci che tutto quanto il potassio delle dieci molecole di potassa è stato consumato per la formazione del ferricianuro ci spiega la necessità delle dieci molecole di potassa almeno per la riduzione completa. Del liquido filtrato dal ferricianuro di piombo accuratamente raccolto e sottoposto a tutti quei trattamenti già descritti atti a scacciare tutti gli acidi volatili, abbiamo determinato l'acidità del residuo fisso equivalente circa a 6 cm^3 di soluzione di potassa decimonormale. Su questo residuo acido, d'aspetto vischioso riducente il liquore di Fehling, ottenuto da più esperienze, abbiamo fatto agire il carbonato di calcio, si è filtrato e fatto evaporare e dopo essiccamento si è ottenuto un residuo cristallizzato che purificato, asciuguto, e seccato a 120° dà:

Sostanze gr. 0,165 perdono a 120° gr. 0,0125 di acqua.

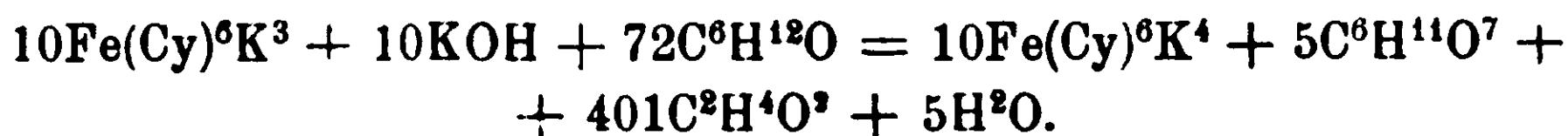
Sostanza gr. 0,185 danno gr. 0,0476 di $CaCO^3$.

	calcolato per $\begin{matrix} C^6H^{11}O^7 \\ C^6H^{11}O^7 \end{matrix} \rangle Ca \cdot H^2O$	trovato
Ca %	9,3	9.8
H^2O %	7,7	7,4

È il gluconato di calcfo [$(C^6H^{11}O^7)^2Ca \cdot H^2O$].

Il liquido filtrato dal precipitato ottenuto con acetato di piombo (ferrocianuro di piombo) si è distillato fino a che non passava più liquido acido e al di fuori dell' acido acetico non si è riscontrato

traccia di altro acido volatile come l'acido formico etc., perciò possiamo ritenere con esattezza che dei 43 gradi di acidità (ci sia permessa questa espressione) sei sono rappresentati dall'acido gluconico e gli altri trentasette dall'acido acetico. Che la reazione avvenga tra 10 molecole di farricianuro, 10 molecole di potassa e 72 di glucosio è un fatto esperimentale; ora bisognava, per decidere sui prodotti di trasformazione, vedere quanta armonia esiste tra le cifre analitiche che abbiamo trovate ed una delle tante equazioni possibili che possono effettuarsi. Certo quella che per noi offre maggior fiducia, perchè nessun'altra si avvicina di più ai nostri risultati, è la seguente :

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 10KOH + 72C^6H^{12}O = 10Fe(Cy)^6K^4 + 5C^6H^{11}O^7 + \\ + 401C^2H^4O^2 + 5H^2O.$$

È vero che secondo questa equazione l'acidità totale avrebbe dovuto essere di 45 cm^3 di potassa decinormale e noi invece ottenemmo come media 42 cm^3, ma però non esclude che piccole quantita di acido acetico durante l'esposizione alla temperatura di 100^0, sebbene l'apparecchio su cui esperimentammo fosse munito di refrigerante con perle di vetro che lavammo con molta cura, ci siano sfuggite.

Per l'acido gluconico pure trovammo 6 gradi di acidità mentre l'equazione ne richiederebbe 5, ma anche quest'eccesso può trovare la sua spiegazione nel fatto che dopo l'evaporazione insieme all'acido gluconico vi sieno rimaste delle piccole quantità di acido acetico e cloridrico, difficile, attesa la vischiosità dell'acido glucosio, ad eliminarsi.

L'applicazione delle formule logaritmiche

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{T'}{2T' - T''} \quad \text{e} \quad n = \frac{\frac{d.c'}{d.t} : \frac{d.c''}{d.t}}{\log (C' : C'')}$$

ancora in questo caso ha dato risultati infelicissimi.

Però l'andamento di tale reazione riesce abbastanza interessante nel senso che nel primo minuto può essere rappresentato quasi da una linea retta trasformando già la metà del ferricianuro dopo di

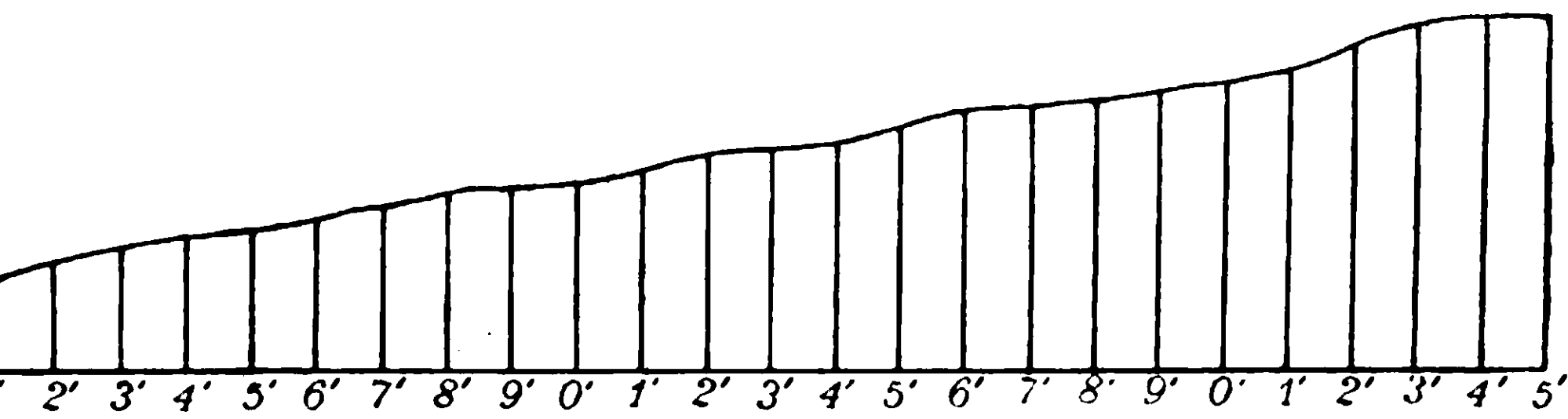
che sembra che la reazione si arresti o meglio assuma un procedimento lentissimo tanto da impiegare per la riduzione totale 22 minuti.

Concentrazione.

Ferr. gr. 0,329 + gr. 0,KOH + gr. 0,1296 $C^6H^{12}O^6$ T. 100° C

	x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
gr.	0,028	15″	0,00133
»	0,04	30	0,00133
»	0,07	45	0,00155
»	0,09	60	0,00155
»	0,09	1′	
»	0,094	2	
»	0,097	3	
»	0,100	4	
»	0,109	5	
»	0,110	6	
»	0,113	7	
»	0,115	8	
»	0,118	9	
»	0,120	10′	
»	0,125	11	
»	0,130	12	
»	0,135	13	
»	0,140	14	
»	0,145	15	
»	0,150	16	
»	0,155	17	
»	0,160	18	
»	0,165	19	
»	0,170	20	
»	0,175	21	
»	0,180	22	

Con tutto questo possiamo concludere che l'andamento di tale reazione nel primo spazio di tempo (un minuto) segue la legge di proporzionalità, in seguito la quantità di ferricianuro trasformata

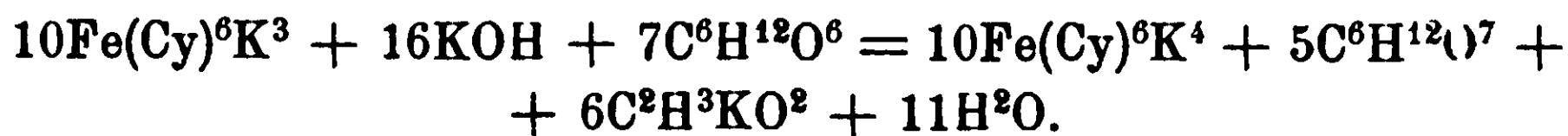
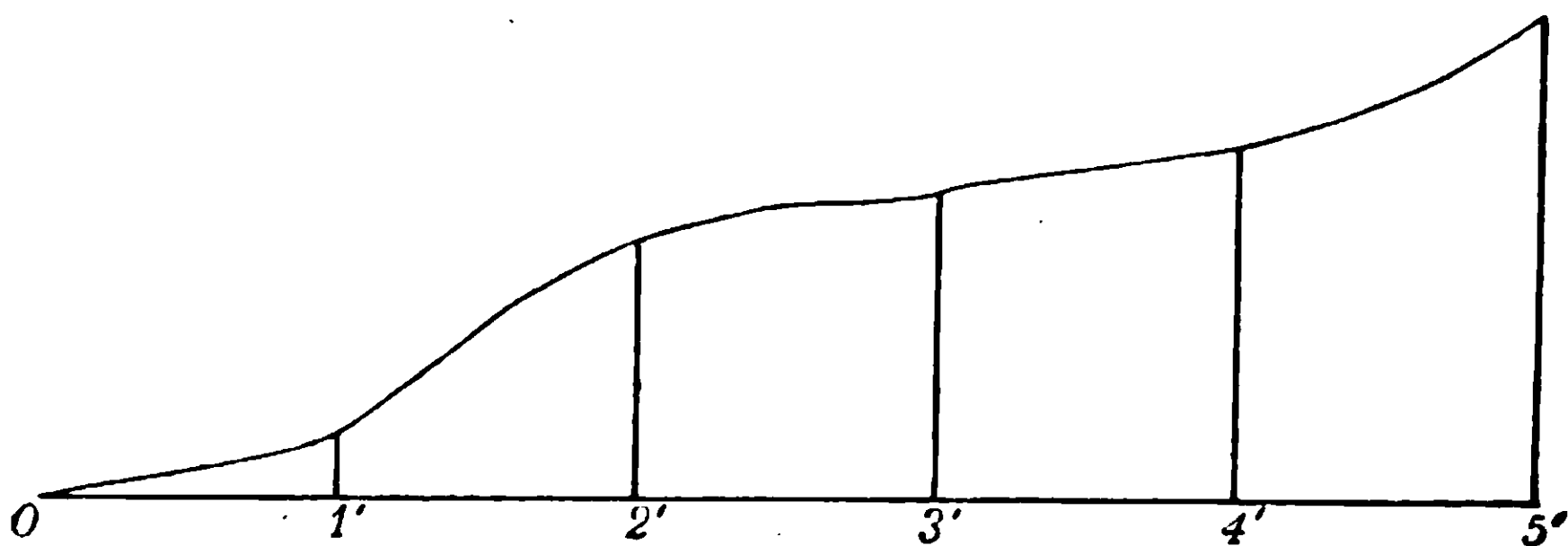
aumenta in media per ogni minuto primo di gr. 0,00409 e può essere rappresentata dalla curva che segue.

Come è stato già premesso, abbiamo fatto agire la soluzione di glucosio sulla stessa quantità di ferricianuro aumentando gradatamente la potassa e abbiamo trovato come la quantità di glucosio per la riduzione completa, dentro certi limiti, diminuisca coll'aumentare della potassa e tutta quanta la trasformazione chimica per ciò che riguarda il quantitativo dei prodotti che si formano sia diversa. Così, se su 10 cm^3 di soluzione decimonormale di ferricianuro si aggiungono 11, 12, 13, 14, 15 cm^3 di soluzione decimonormale di potassa la reazione rimane immutata, salvo all'ultimo di avere un'acidità tanto più bassa quanto maggior numero di cm^3 di potassa si sono aggiunti. La velocità di trasformazione cambia, giacchè la riduzione si effettua sempre in spazi minori, ma le quantità di ferricianuro trasformate nei singoli tempi non si lasciano disciplinare con nessuna legge e la curva stessa esprimente tale andamento non è stata sempre costante.

Aggiunti però alla stessa quantità di ferricianuro 16 cm^3 di potassa la cosa cambia immediatamente di aspetto e la trasformazione è assolutamente diversa e degna di esame: bastano in tali condizioni 7 cm^3 di soluzione decimonormale di glucosio per avere la riduzione completa e dopo la reazione occorrono per neutralizzare il liquido solamente 5 cm^3 di potassa decimonormale.

Collo stesso modo che sopra si è determinato la quantità di ferricianuro e abbiamo impiegato 11 cm^3 di soluzione di permanganato: perciò tutto il ferricianuro è stato trasformato in ferrocianuro. Il liquido separato dal ferrocianuro di piombo dopo eliminazione completa di questo metallo mediante idrogeno solforato è stato introdotto in un palloncino e tirato a secco, poscia trattato con acido fosforico; si è distillato fino a che il liquido che passava non appariva neutro alle carte reattive. Del distillato abbiamo fatto la determinazione acidimetrica e sono stati consumati

5,5 cm³ di soluzione decimooormale di potassa. L' acidità del residuo fisso, dopo scacciamento degli acidi volatili è stata ancora in questo caso uguale a circa 6 cm³ di potassa decimonormale.

Senza dubbio l'equazione è la seguente :

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 16KOH + 7C^6H^{12}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + 5C^6H^{12}O^7 + \\ + 6C^2H^3KO^2 + 11H^2O.$$

Essa si trova in perfetta armonia con tutti i dati analitici e quelle piccole divergenze numeriche inevitabili nell'esperimentare, vengono ad essere giustificate dalle medesime cause della reazione antecedente. La riduzione completa si fa in 5 minuti primi, ma neppure la formula Cost $=\frac{x}{t}$ dà risultati favorevoli nello studio della velocità di reazione il cui andamento sarebbe rappresentato dalla curva :

Seguitando a studiare questa stessa reazione dal punto di vista dell'aumento della potassa abbiamo potuto provare che fino a 20 cm³ di potassa la reazione procede nello stesso modo diminuendo solamente il liquido, dopo avere reagito, di 4 cm³ di acidità.

Aggiungendo però 21 cm³ della stessa soluzione di potassa, la reazione cambia e bastano 4 cm³ di soluzione decimonormale di glucosio per avere la riduzione completa. Il liquido dopo la reazione si può ritenere neutro, poichè basta $^1/_2$ cm³ di soluzione decimonormale di acido cloridrico per neutralizzarlo. Osservato alla neutralizzazione lo sviluppo di anidride carbonica l' abbiamo, nel modo come in altra parte è stato detto, determinato.

10 cm³ di soluzione decimonormale di ferricianuro +4 cm³ di soluzione decimonormale di glucosio più 21 cm³ di potassa de-

cimonormale dopo avere reagito dettero gr. 0,0178 di CO^2. Le medesime quantità prima di reagire dettero gr. 0,0096 di CO^2. Si sono sviluppati gr. 0,0082 di anidride carbonica combinati con la potassa. L'acidità del residuo fisso è stata uguale ad 1 cm^3 di soluzione decimonormale di potassa e quella del liquido distillato con acido fosforico, costituito di acido acetico è stata uguale a 7 cm^3 di soluzione decimonormale di potassa.

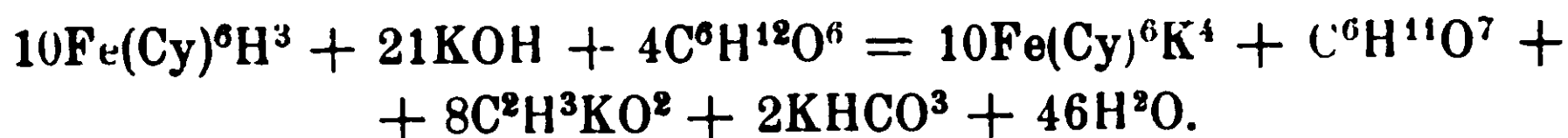
Per l'acido ferrocianidrico sono stati impiegati 11 cm^3 di permanganato potassico titolato nel modo già esposto. Per provare ancora in questo la presenza dell'acido gluconico abbiamo preparato il sale di calcio e l'analisi ha dato:

Gr. 0,1001 di sostanza perdita a 120° gr. 0,0076 di H^2O.
Gr. 0,1100 gr. 0,0257 di $CaCO^3$.

	calcolato	trovato
Ca %	9,3	9,7
H^2O %	7,3	8

È il gluconato di calcio $(C^6H^{11}O^7)^2Ca . H^2O$.

Per i dati analitici ottenuti la reazione studiata dovrà esprimersi coll'aquazione che segue:

$$10Fe(Cy)^6H^3 + 21KOH + 4C^6H^{12}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + C^6H^{11}O^7 + \\ + 8C^2H^3KO^2 + 2KHCO^3 + 46H^2O.$$

Calcolato secondo l'equazione sopra scritta		Trovato	Differenza
Ferrocianuro di potassio	gr. 0,368	0,4048	0,0368
Acido gluconico	„ 0,0196	0,0235	0,0039
Acido acetico	„ 0,048	0,042	0.0020
Anidride carbonica	„ 0,0088	0,0084	0,0006

Naturalmente non ci fermiamo a discutere le piccole differenze tra il trovato e il calcolato per non ripetere le osservazioni fatte in proposito per l'equazione antecedente. In queste condizioni la riduzione totale del ferricianuro si effettua in 5 minuti primi e segue la legge di proporzionalità.

Concentrazione.

Ferr. gr. 0,329+0,01176 HOH+0,072 $C^6H^{12}O^6$ T. 100° C.

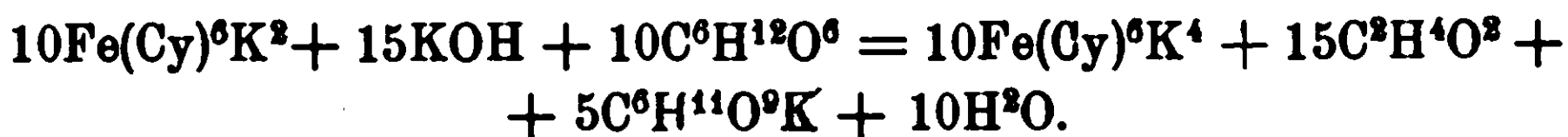
	x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
gr.	0,061	1′	0,0601
„	0,1200	2	0,0600
„	0,2000	3	0,0666
„	0,2500	4	0,0625
„	0,329	5	0,0658

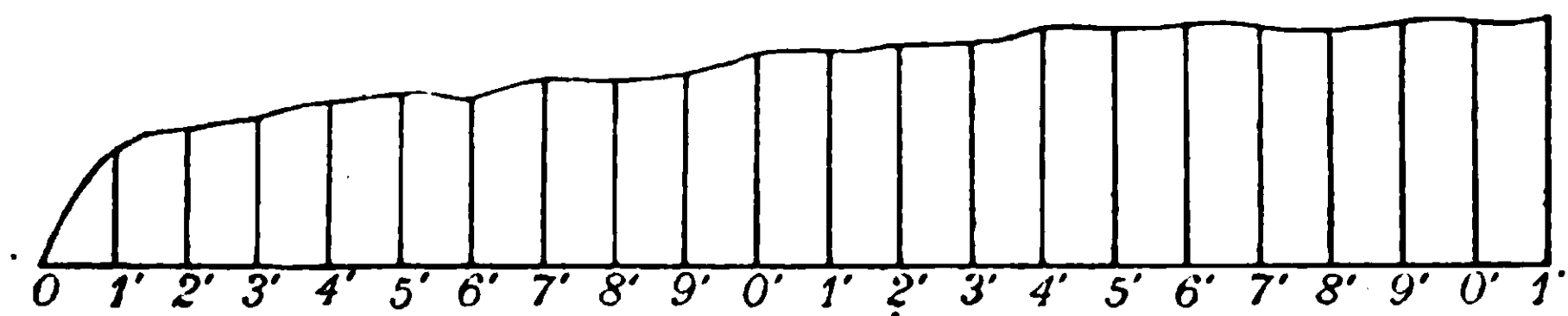
Aumentando ancora la potassa sembra che la reazione non soffra più cangiamenti poichè abbiamo ottenuto sempre le medesime cifre riguardo al quantitativo dei prodotti di trasformazione. La riduzione che aveva toccato il suo massimo di velocità nelle condizioni dell'equazione precedente principia coll'eccesso di potassa ad essere sempre più lenta così per l'aggiunta di 25 cm³ di potassa occorrono 15′ per la riduzione completa e per l' addizione di 30 cm³ solamente dopo 20′ abbiamo il termine della reazione. L'andamento poi delle trasformazioni non sono più rappresentabili da una linea retta ma bensì da curve.

Seguitando ad esperimentare con soluzioni di concentrazione sempre più piccole siamo venuti a fissare le equazioni che seguono. Per ridurre completamente 10 cm³ di soluzione quarantesimo normale di ferricianuro potassico abbiamo provato che abbisognano 10 cm³ di soluzione quarantesimo normale di potassa. Il liquido dopo la reazione ha un'acidità equivalente circa a 14 cm³ di soluzione quarantesimo normale di potassa. L'acidità degli acidi volatili è stata uguale a 13 cm³ di soluzione quarantesimo normale di potassa e l' acidità del residuo fisso di 5 cm³ di soluzione di potassa della stessa concentrazione. Per l'acido ferrocianidrico sono stati impiegati 9,5 cm³ di permanganato di cui 1 cm³ equivaleva a gr. 0,0922 di ferrocianuro di potassio.

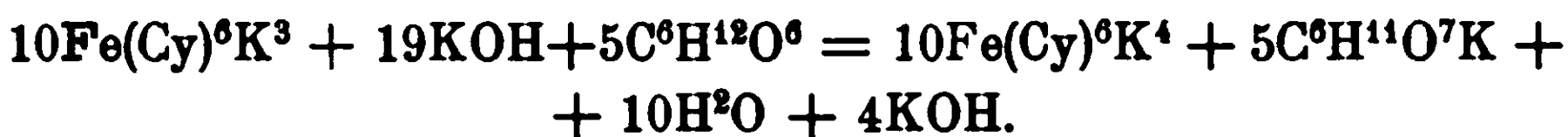
Attesa l'esigua quantità dal residuo fisso, riducente il liquore di Fehling non abbiamo preparato il gluconato di calcio, ma ad onta di questa lacuna i dati esposti ci sembrano sufficienti per fissare i nostri criterii.

Calcolato per l'equazione | Trovato

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 15KOH + 10C^6H^{12}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + 15C^2H^4O^2 + \\ + 5C^6H^{11}O^9K + 10H^2O.$$

	Calcolato	Trovato
Acidità del liquido dopo la reazione	15 cm³ di $\frac{KOH}{40}$	14 cm³ $\frac{KOH}{40}$
Acidità volatile	" " "	13 " "
Acidità fissa	5 " "	6 " "
Ferrocianuro di potassio	gr. 0,0922	gr. 0,08759

La riduzione si effettua in 25′ e può tradursi con la curva

10 cm³ di soluzione di ferrocianuro della stessa concentrazione con 19 cm³ di potassa pure della stessa concentrazione esigono per ridursi completamente 5 cm³ di soluzione quarantesimo normale di glucosio. Il liquido a fine di reazione ha un' alcalinità uguale a 5 cm³ di soluzione quarantesimo normale di acido cloridrico. Non contiene acido acetico nè altri acidi volatili; il residuo fisso ha un' acidità uguale a 5 cm³ di soluzione quarantesimo normale di potassa e riduce il liquido di Fehling. Il ferrocianuro trovato è stato gr. 0,0882.

Calcolato per l'equazione | Trovato

$$10Fe(Cy)^6K^3 + 19KOH + 5C^6H^{12}O^6 = 10Fe(Cy)^6K^4 + 5C^6H^{11}O^7K + \\ + 10H^2O + 4KOH.$$

	Calcolato	Trovato
Alcalinità del liquido	= 4 cm³ di $\frac{HCl}{40}$	5 cm³ di $\frac{HCl}{40}$
Acidità del residuo fisso	= 5 cm³ di $\frac{KOH}{40}$	5 cm³ di $\frac{KOH}{40}$
Ferrocianuro di potassio	= gr. 0,0922	gr. 0,0882

La riduzione si compie in 3′,30″ e segue la legge di proporzionalità.

Concentrazione.

Ferr. gr. 0,082+gr. 0,210 KOH+0,0225 $C^6Ii^{12}O^6$ T. 200° C

	x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
gr.	0,020	1′	0,0200
„	0,040	2	0,0200
„	0,070	3	0,0235
„	0,082	3′,30″	0,024

In questa reazione la potassa pare cbe faccia solamente atto di presenza, poichè a reazione finita si ritrova sempre l'eccesso di potassa introdotta; però, come abbiamo veduto, l'andamento è diverso sia per la minor quantità di glucosio (metà) occorrente per la riduzione sia per la diversità dei prodotti di trasformazione; in questo caso la presenza di potassa in eccesso farebbe supporre che impedisce la trasformazione di una molecola di glucosio in 3 di acido acetico.

Abbiamo ripetute tutte le reazioni indicate ancora da un altro punto di vista, variando cioè la concentrazione di una delle soluzioni ingredienti ed abbiamo provato che tenendo ferme le concentrazioni di due delle soluzioni secondo l' equazione data. della terza, perchè avvenga la riduzione occorre sempre lo stesso peso indicato dall'equazione indipendentemente dal volume in oui si trova disciolto.

Concentrazione Temperatura 100° C

Ferr. gr. 3,29 20 cm³ + COH gr. 0,95 = 47 cm³ + $C^6H^{12}O^6$ gr. 0,36 = 4 cm³.

x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
Ferr. gr. 0,572	15″	0,038
„ „ 0,95	30	0,0316
„ „ 1,300	60	0,0216
„ „ 2,53	90	0,0281
„ „ 3,29	120	0,0274

Concentrazione Temperatura 100° C

Ferr. gr. 3,29 = 10 cm^3 + KOH gr. 0,952 = 17 cm^3 + $C^6H^{12}O^6$ gr. 0,36 + 8 cm^3.

x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
Ferr. gr. 0,57	15″	0,038
„ „ 0,985	30	0,0396
„ „ 1,310	60	0,0217
„ „ 2,500	90	0,026
„ „ 3,29	120	0,0274

Concentrazione Temperatura 400° C

Ferr. gr. 3,29 = 10 cm^3 + KOH gr. 0,952 = 14 cm^3 + $C^6H^{12}O_6$ gr. 0,36 = 2 cm^3.

x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
Ferr. gr. 0,572	15″	0,038
„ „ 0,95	30	0,0316
„ „ 1,30	60	0,0216
„ „ 2,53	90	v,0281
„ „ 3,29	120	0,0274

Concentrazione Temperatura 100° C

Ferr. gr. 3,29 = 10 cm^3 + KOH gr. 0,952 = 68 cm^3 + $C^6H^{12}O^6$ gr. 0,36 = 2 cm^3.

x Quantità trasfermata	t tempo	$\frac{x}{t}$
Ferr. _r. 0,57	15″	0,038
„ „ 0,987	30	0,04
„ „ 1,316	60	0,0219
„ „ 2.54	90	0,028
„ „ 3,29	120	0,0274

Concentrazione.

Ferr. gr. 3,29 = 20 cm^3 + KOH gr. 0,952 = 17 cm^3 + $C^6H^{12}O^6$ gr. 0,36 = 2 cm^3.

x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
Ferr. gr. 0,56	15''	0,0379
„ „ 0,981	30	0,0327
„ „ 1,300	60	0,0216
„ „ 2,53	90	0,0281
„ „ 3,29	120	0,0274

Concentrazione Temperatura 100° C

Ferr. gr. 3,20 = 40 cm³ + KOH gr. 0,952 = 17 cm³ + $C^6H^{12}O^6$

x Quantità trasformata	t tempo	$\frac{x}{t}$
Ferr. gr. 0,560	15''	0,0379
„ „ 0,988	30	0,0399
„ „ 1,316	60	0,0219
„ „ 2,530	90	0,0281
„ „ 3,290	120	0,0274

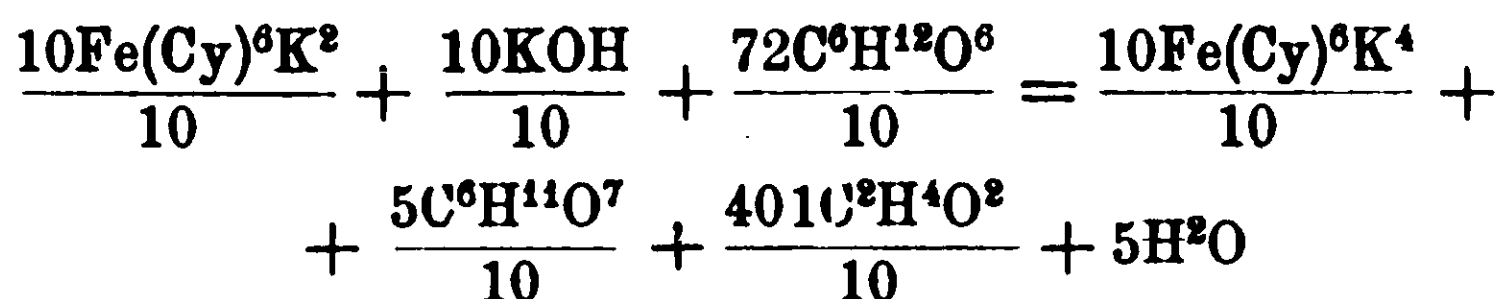
Abbiamo studiato infine simile reazione variando altresì la concentrazione di due delle soluzioni ingredienti ed abbiamo studiato l'andamento in soluzioni ancor più diluite, ma le nostre determinazioni per ora non avendo potuto raggiungere quell'esattezza necessaria ci riserviamo riferire su di esse in altra occasione.

Conclusioni.

Possiamo concludere intanto che la quantità di glucosio per ridurre uno stesso numero di molecole varia col variare della concentrazione e ritenendo per equazione normale che ubbidisce alla legge di proporzionalità si può altresì affermare che coll'aumentare della diluizione aumenta pure la quantità di glucosio atta alla riduzione completa, così, mentre per soluzioni normali 10 molecole di ferricianuro sono ridotte da 2 di glucosio, in soluzione decimo normale lo stesso numero vengono ridotte da 4; nelle quarantesimo normali da 5.

Inoltre per soluzioni della stessa concentrazioni abbiamo fatto osservare come la quantità di potassa influisca sull' andamento

della reazione tendendo, fino ad un certo limite per completare la riduzione, a rendere minore il numero delle molecole di glucosio, facendo diminuire dei prodotti di trasformazione, l'acido acetico. Così nella prima equazione delle reazioni fatte con soluzioni decimonormali.

$$\frac{10Fe(Cy)^6K^2}{10} + \frac{10KOH}{10} + \frac{72C^6H^{12}O^6}{10} = \frac{10Fe(Cy)^6K^4}{10} + \\ + \frac{5C^6H^{11}O^7}{10} + \frac{401C^2H^4O^2}{10} + 5H^2O$$

per 10 molecole di potassa si formano 401 di acido acetico; con 16 invece mentre rimane costante la quantità di acido gluconico, l'acido acetico viene ridotto a 6 molecole solamente. E nella reazione delle soluzioni quarantesimo normali si è veduto che con 15 molecole di potassa se ne formano 11 di acido acetico, con 19 manca del tutto. Però la reazione ultima delle soluzioni decimonormali eseguita con 21 cm^3 di potassa farebbe eccezione, giacchè in quella l'acido acetico sarebbe aumentato.

Applicazioni.

Dosaggio del ferricianuro.

L'applicazioni che si possono trarre dallo spazio di queste reazioni sono quelle di avere un metodo volumetrico per dosare una soluzione di ferricianuro quando si abbia una di glucosio ed una di potassa a titolo conosciuto.

Procedimenti.

1. *Metodo.* — Si mescolano 2 cm^3 di soluzione normale di glucosio con 17 cm^3 di soluzione normale di potassa, vi si fa cadere, ad ebollizione, poco per volta la soluzione di ferricianuro fino a che non rimane persistente la colorazione gialla: a questo punto si cessa.

Si legge il numero dei cm^3 consumati di ferricianuro che corrisponderanno esattamente a gr. 3,29 di questo sale.

II. *Metodo.* — Si mescolano 21 cm^3 di soluzione decimonormale di potassa con 4 cm^3 pure di soluzione decimonormale di glucosio e mentre si fa bollire in un matraccio si fa cadere goccia a goccia la soluzione di ferricianuro fino a leggera colorazione gialla. Il numero dei cm^3 impiegato conterrà gr. 0,329 di ferricianuro di potassico.

III. *Metodo.* — Si mescolano 19 cm^3 di soluzione quarantesimo normale di potassa con 5 cm^3 di soluzione quarantesimo normale di glucosio ed ancora in questo caso, mentre bolle la soluzione si fa cadere goccia a goccia la soluzione di ferricianuro fino a leggera colorazione gialla. Il numero dei cm^3 impiegati corrisponderà a gr. 0,0822 di ferricianuro.

Dosaggio del glucosio.

I. *Metodo.* — In un palloncino si mescolano 10 cm^3 di soluzione normale di ferricianuro con 17 cm^3 di soluzione normale di potassa e facendo bollire si fa cadere la soluzione di glucosio finche il liquido da giallo doventi di un tratto incoloro.

Si legge il numero dei cm^3 di glucosio impiegato che corrisponde a gr. 0,36 di glucosio.

II. *Metodo.* — Sempre nello stesso palloncino si mescolano 10 cm^3 di soluzione decimonormale di ferricianuro con 21 cm^3 di potassa pure decimonormale e nello stesso modo vi si fa cadere la soluzione di glucosio fino a scoloramento della tinta gialla: il liquido equivale a gr. 0,0725.

III. *Metodo.* — Si mescolano 10 cm^3 di soluzione di ferricianuro quarantesimonormale con 19 cm^3 di potassa pure quarantesimo normale procedendo nel modo sopra esposto; per avere la riduzione occorrono gr. 0,0225 di glucosio.

Dosaggio della potassa.

I. *Metodo.* — Si fanno bollire insieme 10 cm^3 di soluzione normale di ferricianuro con 2 cm^3 di glucosio di soluzione normale, e poi si faccia cadere la soluzione di potassa fino a scoloramento: la potassa occorsa sarà di gr. 0,952.

II. *Metodo.* — Si mescolano 10 cm^3 di soluzione decimo normale

di ferricianuro con cm^3 di soluzione decimonormale di glucosio: per raggiungere la riduzione occorrono gr. 0,1176 di potassa.

III. *Metodo.* — 10 cm^3 di soluzione quarantesimonormale di glucosio esigono per ridursi gr. 0,0266 di potassa.

Quanto prima intendiamo riferire i risultati delle nostre ricerche estese dal medesimo punto di vista, al lattosio, destrino, sorbina, fluoroglucina, glicerina.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica, Maggio 1897.

Sopra alcuni composti tioorganici dell'arsenico;

III comunicazione di N. TARUGI

(Giunta il 9 luglio 1897).

Seguitando lo studio delle reazioni che l'acido tioacetico può fare con le soluzioni saline, comunichiamo nella presente nòta i risultati ottenuti per l'azione di tale acido su alcuni composti di arsenico. Premettiamo già che delle combinazioni fin qui studiate dell'acido tioacetico coi diversi elementi, nessuna ha presentato difficoltà simili come quelle che saremo per descrivere, attesa la loro facile e rapida decomposizione.

Mettendo ad una temperatura bassa una certa quantità di tricloruro d'arsenico e facendovi cadere a poco a poco dell'acido tioacetico, si osserva tosto la formazione d'una forte opalescenza causata da un'emulsione di goccioline oleose che prima già di separarsi si decompongono in fiocchi gialli che raccolti e lavati ripetutamente con solfuro di carbonio purissimo all'analisi danno per

Gr. 0,3204 di sostanza gr. 0,3198 di As^2S^3

È trisolfuro d'arsenico (As^2S^3).

Attribuita questa rapida decomposizione alla formazione dell'acido cloridrico, abbiamo ripetuto l'esperienza, neutralizzando, ogni

volta che si faceva cadere l'acido tioacetico sul tricloruro d'arsenico, con carbonato sodico. In queste condizioni infatti l'emulsione oleosa, dopo riposo, al riparo ancora della luce, ha potuto raccogliersi al fondo della bevuta ed è stato possibile separare l'olio per mezzo di piccolo imbuto a rubinetto, dal restante del liquido. Abbandonata ogni idea di purificazione per le ragioni d'instabilità di tale composto, s'è sottoposto all'analisi dopo averlo lavato solamente per due volte con soluzione acquosa diluidissima di carbornato sodico.

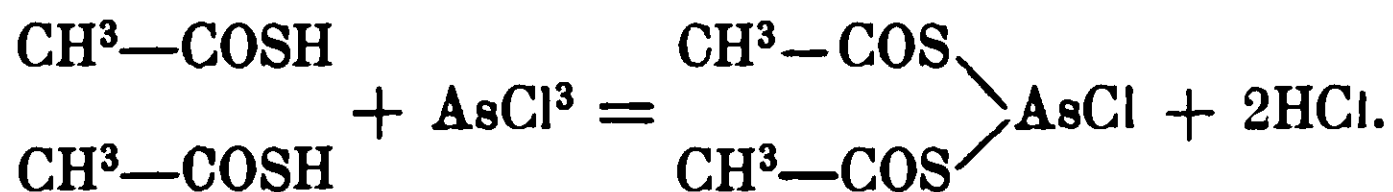
Gr. 0,2010 dettero gr. 0,1080 di AgCl
„ 0,0980 „ „ 0,1650 „ $BaSO^4$
„ 0,0980 „ „ 0,0430 „ As^2S^2

Calcolato per $(CH^3-COS)^2AsCl$		trovato
Cl %	13,52	12,29
S %	24,40	23,10
As %	28,58	26,12

Il composto $(CH^3-COS)^2AsCl$ è uu liquido colorato leggermente in giallo $d = 1,102$. A 5° principia già a decomporsi depositando fiocchi gialli di As^2S^2 e tale decomposizione avviene anche a più bassa temperatura con lo stare per un certo tempo esposto alla luce diretta.

Si scioglie nell'alcool, etere, cloroformio e solfuro di carbonio e in tali solventi acquista una certa stabilità.

Nelle condizioni sovraindicate la reazione può dunque esprimersi coll'equazione

$$\begin{matrix} CH^3-COSH \\ CH^3-COSH \end{matrix} + AsCl^3 = \begin{matrix} CH^3-COS \\ CH^3-COS \end{matrix}\!\!>AsCl + 2HCl.$$

Il trioduro d'arsenico a freddo non reagisce con l'acido tioacetico e solamente dopo lunga ebollizione in apparecchio a ricadere si nota che il trioduro d'arsenico cambia di colore e d'aspetto, producendosi un precipitato giallo aranciato cristallino e nel li-

quido si riscontra dell'acido iodidrico. Il precipitato ottenuto lavato bene con solfuro di carboniu, seccato sotto la campana e analizzato dà per

gr. 0,2116,	gr. 0,2000	di	AgI
„ 0,3640	„ 0,1830	„	As^2S^3
„ 0,2201	„ 0,2310	„	$BaSO^4$

	Calcolato per AsS	trovato
I °/₀	54,27	51,08
As °/₀	32,05	30,49
S °/₀	13,67	14,44

Per quanto le cifre analitiche si discutino alquanto dal calcolato per la difficoltà di purificazione, pure non v'ha dubbio che il composto ottenuto non sia l'iodosolfuro di arsenico.

Proprietà del AsSI.

È una polvere cristallina giallo-aranciata insolubile nell'alcool, benzina, etere cloroformio e solfuro di carbonio.

Si scioglie negli idrati alcalini decomponendosi in solfoarsenito, arsenito e ioduro alcalino secondo l'equazione

$$3AsSI + 12NaOH = NaAsS^3 + 2Na^3AsO^3 + 3NaI + 6H^2O.$$

Tale composto si può considerare identico a quello che si ottiene scaldando a secco quantità equimolecolari di iodio e solfuro di arsenico oppure fondendo il solfuro di arsenico con il triioduro d'arsenico. La reazione tra l'ioduro d'arsenico e l'acido tioacetico avviene secondo l'equazione

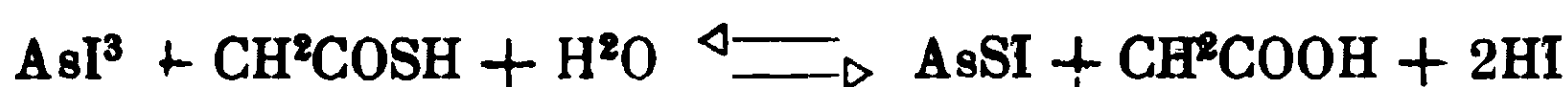
$$AsI^3 + CH^3 - COSH + H^2O = AsSI + CH^3 - COOH + 2HI.$$

Il trioduro d'arsenico acido tioacetico e acquà nelle proporzioni accennate dall'equazione entro tubo chiuso riscaldato per 12 ore alla temperatura di 200⁰ non subisce alcuna trasformaziooe e ri-

troviamo sempre il trioduro d'arsenico e acido tioacetico inalterati.

Ho voluto osservare se la reazione era reversibile, cioè se dopo ebollizioni in apparecchio a ricadere e dopo compimento della reazione indicata, sottoposto il miscuglio dei prodotti della reazione in un tubo chiuso per 12 ore alla temperatura di 200° era possibile riottenere i prodotti primitivi. Nè mi sono ingannato giacchè aperto il tubo s'è notato subito l'odore dell'acido tioacetico e la massa insolubile da giallo aranciata divenne rosso rubino.

La reazione può dunque tradursi con l'equazione

$$AsI^3 + CH^3COSH + H^2O \rightleftharpoons AsSI + CH^3COOH + 2HI$$

Sarebbe interessante determinare la tensione massima costante per una data temperatura e vedere se la forza calorifica $P^1 = \frac{dF^1}{dp}$ tendente a decomporre il corpo e la forza opposta $P^2 = \frac{dP^2}{dp}$ tendente a riformare coi prodotti della decomposizione la combinazione primitiva si fanno equilibrio cioè se l'energia totale

$$F = \frac{dP}{dp} = (P^1 - P^2) = o$$

o in altri termini

$$dF = o$$

Ma sullo studio dell'equilibrio chimico eterogeneo di questa equazione intendo riferire quanto prima in altra pubblicazione.

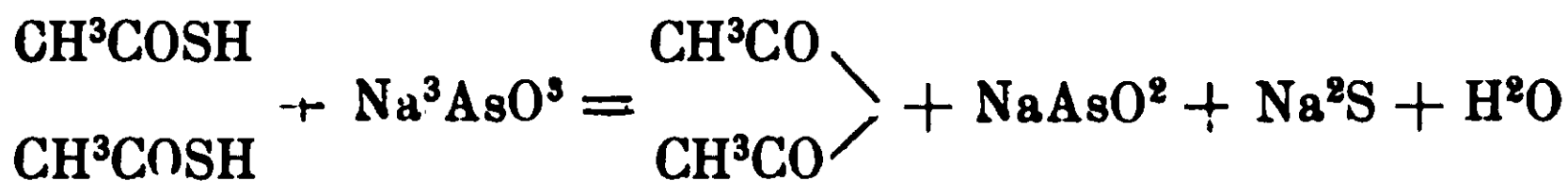
Se facciamo reagire il trioduro d'arsenico con acido tioacetico in presenza d'acido cloridrico allora si osserva un'instantanea trasformazione dal trioduro in fiocchi gialli che lavati con solfuro di carbonio e asciugati all'analisi danno per

Gr. 0,4205 di sostanza gr. 0,4200 di As^2S^3.

È trisolfuro d'arsenico As^2S^3.

L'acido tioacetico fatto agire sugli arseniti agisce come riduttore formandosi anidride tioacetica e probabilmente il metarsenito che reagendo col solfuro alcalino e acqua si trasformerebbe in metasolfoarsenito.

$$\begin{matrix} CH^3COSH \\ CH^3COSH \end{matrix} + Na^3AsO^3 = \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>\!S + NaAsO^2 + Na^2S + H^2O$$

$$NaAsO^2 + Na^2S + H^2O = NaAsSO + 2NaOH$$

Tutto questo procedimento succede a bassa temperatura poichè basta la temperatura ordinaria per produrre la decomposizione e dar luogo ad un precipitato giallo che purificato coi metodi descritti s'è identificato all'analisi per As^2S^3.

Operando invece a bassa temperatura si forma un'olio, che separato e purificato nel modo miglioro che la quantità ce lo permette s'è riscontrato esente d'arsenico. Punto d'ebollizione 119-20^0.

Analisi :

Gr. 0,1521 dettero gr. 0,2935 di $BaSO^2$.

	calcolato per $\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!S$	trovato
S °/₀	27,11	26,49

È l'anidride tioacetica.

Oltre il punto d'ebollizione gli altri caratteri fisici e chimici sono identici : odore caratteristico e con lungo contatto con acqua fredda si scinde nei due acidi acetico e tioacetico; l'acido nitrico la decompone totalmente trasformando lo solfo in acido solforico.

Se l'azione dell'acido tioacetico sugli arseniti si fa in presenza di iodio, tenendo bassa la temperatura , e riparata dalla luce , si forma pure un olio che si separa, si purifica e s'analizza :

Gr. 0,201 dettero gr. 0,6120 di $BaSO^4$.

„ „ „ „ 0,122 „ As^2S^3.

	calcolato por $(CH^3-COS)^2As^2R^3$	trovato
S %	38,86	41,71
As	38,86	36,97

È il composto $(CH^3-COS)^2As^2S^3$ che si può considerare come il prodotto d' addizione d'una molecola di bisolfuro d' acetile con trisolfuro d'arsenico.

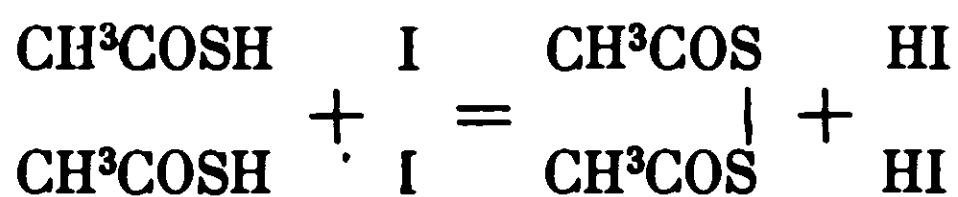
Appena formato è un liquido denso insolubile nell'acqua, alcool, etere e solfuro di carbonio, dopo lungo riposo si solidifica in una massa giallo-chiara; ma che non cambia nella sua composizione elementare:

Gr. 0,1842 dettero gr. 0,5600 di $BaSO^4$.
„ „ „ „ 0,1120 „ As^2S^3.

	calcolato per $(CH^3COS)^2As^2S^3$	trovato
S %	38,86	40,98
As	38,68	37,02

Il composto solido ha lo stesso comportamento che il liquido verso i solventi alcool, etere, cloroformio e solfuro di carbonio. Bollito con acqua si decompone in acido acetico e trisolfuro di arsenico.

L'interpretazione che si può dare a questa reazione è che l'iodio agisca sull'acido tioacetico formando il bisolfuro d'acetile

$$\begin{matrix} CH^3COSH \\ CH^3COSH \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ I \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3COS \\ | \\ CH^3COS \end{matrix} + \begin{matrix} HI \\ HI \end{matrix}$$

mentre l'acido iodidrico formato in presenza d'acqua agirebbe sull'acido tioacetico producendo idrogeno solforato

$$CH^2-COSH + H^2O = CH^3-COOH + H^2S$$

il quale verrebbe a precipitare il trisolfuro d' arsenico che a sua volta s'addiziona con il bisolfuro d'acetile già formato producendo

la combinazione accennata. Tutto questo verrebbe avvalorato dall'esperienza che realmente trattando il trisolfuro d'arsenico con trisolfuro d'acetile, preparato con altri metodi, avviene l'addizione molecolare.

Su gr. 0,246 di trisolfuro d'arsenico purissimo facemmo agire alla temperatura di 25° un eccesso di bisolfuro d'acetile corrispondente a gr. 1,5 in modo da mettere in reazione una molecola di trisolfuro d'arsenico in circa 10 molecole di bisolfuro. Dopo un riposo di 12 ore, al riparo della luce tutto il trisolfuro d'arsenico s'era sciolto e allora tenendo conto dell'insolubilità del nostro composto nel solfuro di carbonio, potemmo per mezzo di successivi trattamenti con tale solvente, togliere l'eccesso di bisolfuro Sottoposto all'analisi dà per:

Gr. 0,3041 di sostanza gr. 0,910 di $BaSO^2$
" " " " 0,186 di As^2S^3.

	calcolato per $(CH^3-COS)^2As^2S^3$	trovato
S %	38,86	41,03
As %	38,68	37,14

Ripetuta l'esperienza mettendo in reazione gr. 0, 492 di trisolfuro d'arsenico, cioè due molecole, s'è potuto riscontrare che dopo 12 ore la metà del trisolfuro è rimasta inalterata, perciò si può concludere che realmente l'addizione molecolare avviene tra una molecola di As^2S^3 e una di $\begin{array}{c} CH^3-COS \\ | \\ CH^3-COS \end{array}$.

Questo composto d'addizione ottenuto direttamente ha le stesse proprietà fisiche e chimiche dell'altro e col riparo va pure solidificandosi mantenendo la stessa composizione centesimale.

Gr. 0,2302 dettero gs. 0,6981 di $BaSO^2$.
" " " " 0,1450 di As^2S^3.

	calcolato per $(CH^3-COS)^2As^2S^3$	trovato
S %	38,86	41,62
As %	38,68	39,35

Probabilmeute qui si tratta d'una polimerezzazione molecolare; ma disgraziatamente la cosa non può esser definita con la determinazione del peso molecolare, attesa l'insolubilità del composto tanto allo stato liquido che solido nei solventi usati per ricerche crioscopiche.

Se, appena preparato il composto $(CH^3—COS)^2As^2S^3$, prima cioè che assuma lo stato solido vi si fa passare dell'ammoniaca gassosa, tenendo bassa la temperatura, si osserva la formazione d'un precipitato fioccoro giallo chiaro, che raccolto vien lavato bene con alcool diluito fino ad esaurimento del solfuro d'ammonio e d'ammoniaca.

Asciugato sotto la campana con acido solforico si sottopone all'analisi che ci dà per

Gr. 0,1632 gr. 0,1001 di As^2S^3.
" " " 0,4000 di $BaSO^4$.

	calcolato per $CH^3—COS—As<^{NH^2}_{NH^2}>S^2$ / $CH^3—COS—As$	trovato
As %	37,87	36,86
S %	32,32	33,23

Proprietà del composto $\begin{matrix} CH^3—COS—As—NH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > S^2 \\ CH^3—COS—As—NH^2 \end{matrix}$

Quando è asciutto è una polvere giallo-chiara che non si scioglie che pochissimo a freddo nell'alcool, nella benzina, cloroformio e solfuro di carbonio; a caldo si decompone in seno agli stessi solventi. Gli acidi minerali anche a bassa temperatura, lo sciolgono per un momento, poi danno luogo ad un precipitato giallo che all'analisi s'è mostrató solfuro di arseniro

Gr. 0,1031 dettero gr. 0,1025 di As^2S^3.

La presenza dell'azoto nel composto $\begin{matrix} CH^3—COS—As—NH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > S^2 \\ CH^3—COS—As—NH^2 \end{matrix}$ è sta-

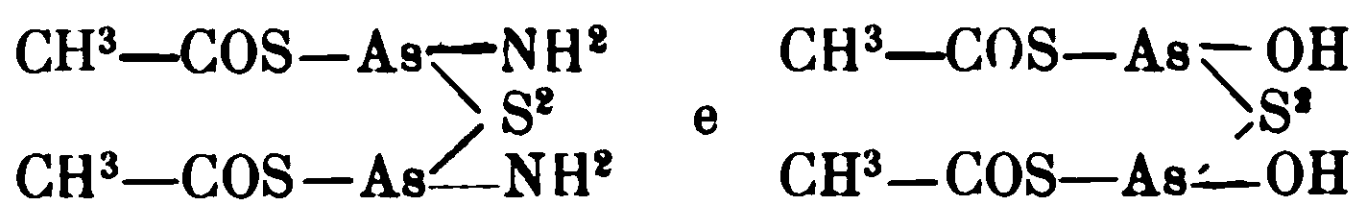
to dato per il saggio dei cianuri e come giustificazione dei due gruppi NH^2 da noi ammessi ci fanno abbastanza dimostrativo il comportamento dell'acido nitroso su tale combinazione.

Difatti sospendendo il composto in una soluzione diluita di acido acetico e facendovi cadere mentre si raffredda con miscuglio frigorifero, e con aggiunte di pezzetti di ghiaccio nel liquido acetico stesso, a poco per volta una soluzione di nitrito potassico, si nota lo sviluppo d' azoto e un cambiamento di colore del precipitato soffuso. Si raccoglie questo nuovo precipitato, si lava con alcool freddo, s'asciuga e s'analizza. Non contiene azoto.

Gr. 0,1541 di sostanza dettero gr. 0,0941 di As^2S^3.
» » » » » 0,3731 di $BaSO^4$.

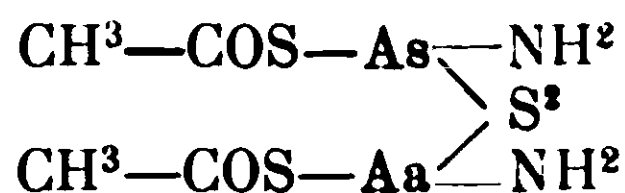
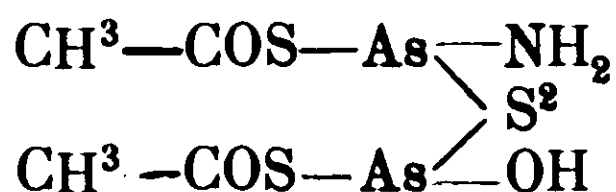
	calcolato per $CH^3—COS—As\langle OH$ $>S^2$ $CH^3—COS—As\langle OH$	trovato
S %	32,16	32,81
As %	37,68	38,15

Per la piccola differenza nei pesi molecolari dei due gruppi NH^2 e OH esistenti nei composti

$$\begin{matrix} CH^3—COS—As—NH^2 \\ \quad\quad\quad\quad >S^2 \\ CH^3—COS—As—NH^2 \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} CH^3—COS—As—OH \\ \quad\quad\quad\quad >S^2 \\ CH^3—COS—As—OH \end{matrix}$$

le cifre analitiche ottenute, tanto più per la difficoltà d'avere, prodotti puri qualche volta un po' troppo discordi dal calcolato, non sarebbero sufficienti per fissare una delle formule indicate, cioè la

$$\begin{matrix} CH^3—COS—As—NH^2 \\ \quad\quad\quad\quad >S^2 \\ CH^3—COS—Aa—NH^2 \end{matrix}$$

che d'altronde potrebbo essere ancora

$$\begin{matrix} CH^3—COS—As—NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad >S^2 \\ CH^3—COS—As—OH \end{matrix}$$

Abbiamo per questo determinato anche l' azoto col metodo di Kiehldal:

Gr. 0,198 di sostanza richiesero cm^3 9,5 di sol. dee. norm. di a. solforico = N 6,61 %

	calcolato per $CH^3—COS—As<^{NH^2}_{S^2}$ / $CH^3—COS—As<_{NH^2}$	trovato
N %	7,07	6,61

Avendo voluto osservare se la reazione dell'ammoniaca sul composto $(CH^3—COS)^2As^2S^3$ fosse a comune ancora con le ammoniache sostituite si è fatto agire sul composto citato (allo stato liquido) una soluzione alcolica di anilina che ha dato luogo ad un precipitato biancastro tendente al giallo, che dopo continui lavaggi con alcool freddo è asciugato e analizzato.

Gr. 0,2102 di sost. dettero gr. 0,3542 di $BaSO^4$.
" " " " " 0,0903 di As^2S^3.

	calcolato per $CH^3—COS—As<^{NHC^6H^5}_{S^2}$ / $CH^3—COS—As<_{NHC^6H^5}$	trovato
As %	27,37	26,16
S %	23.55	23,34

Trattando questo nuovo composto con acido nitroso nel modo precedentemente descritto per il $CH^3—COS—As<^{NH^2}_{S^2}$ $CH^3—COS—As<_{NH^2}$ s' ottiene un composto insolubile simile all'aspetto all'altre da noi ottenuto, e l'analisi eseguite hanno poi confermata l'identità perfetta. In questo caso non si sviluppa azoto.

Gr. 0,2301 dettero gr. 0,1400 di As^2S^3.
" " " " 0,5500 di $BaSO^4$.

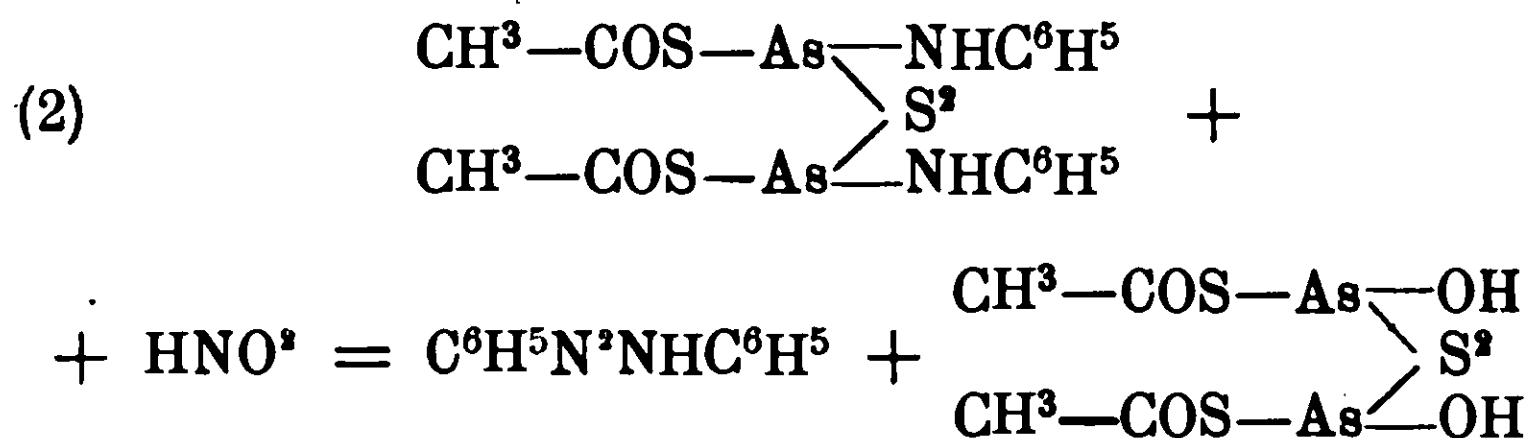
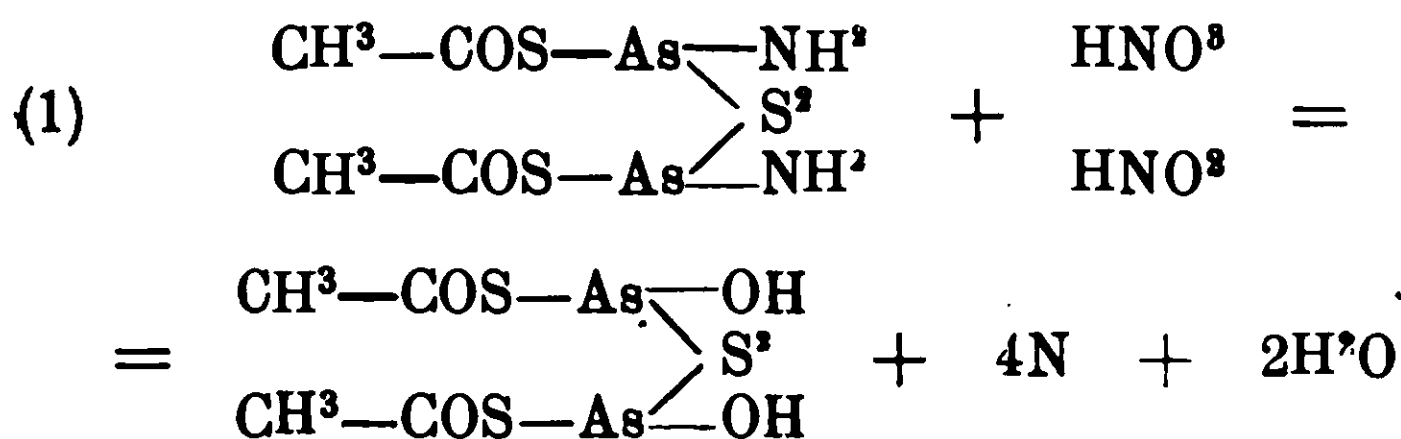
	calcolato per $\begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown OH \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup OH \end{matrix}$	trovato
As %	37,68	38,15
S %	32,16	32,81

Nel liquido filtrato poi è stata provata la presenza della diazoammidobenzina giacchè per ebollizione si nota l'odore del fenolo e per aggiunta d'alcol, a caldo, s'è formata l'aldeida. Perciò tanto la reazione dell'acido nitroso sul composto $\begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown NH^2 \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup NH^2 \end{matrix}$ e sul $\begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown NHC^6H^5 \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup NHC^6H^5 \end{matrix}$ si possono tradurre con l'equazioni:

$$(1) \quad \begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown NH^2 \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup NH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} HNO^3 \\ \\ HNO^3 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown OH \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup OH \end{matrix} + 4N + 2H^2O$$

$$(2) \quad \begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown NHC^6H^5 \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup NHC^6H^5 \end{matrix} +$$

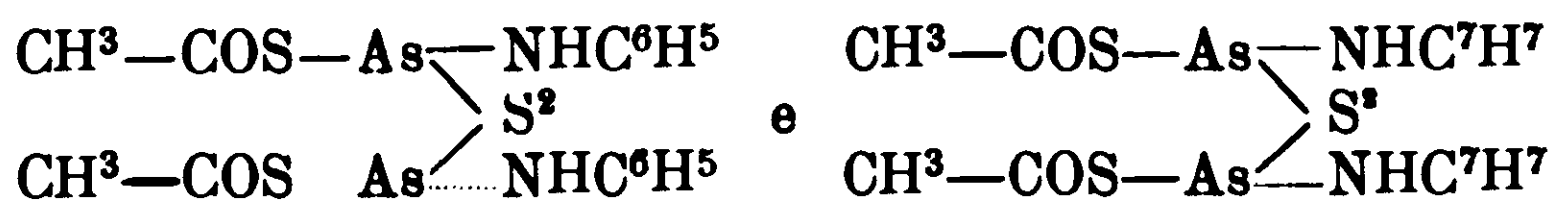
$$+ HNO^2 = C^6H^5N^2NHC^6H^5 + \begin{matrix} CH^3-COS-As\diagdown OH \\ S^2 \\ CH^3-COS-As\diagup OH \end{matrix}$$

La *p*-toluidina fa la medesima reazione poichè l'analisi del precipitato ottenuto nelle condizioni citate ha mostrato l'identità del prodotto $C^4H^8As^2S^4O^4$ e il liquido filtrato dà le reazioni dei diazoamidocomposti.

Gr. 0,1112 dettero gr. 0,0673 di As^2S^3

" " " " 0,2602 di $BaSO^4$

	calcolato per $CH^3-COS-As<^{OH}_{\quad}$ S^2 $CH^3-COS-As<_{OH}$	trovato
As %	37,68	37,76
S %	32,16	32,28

Questi composti ottenuti:

$$\begin{matrix} CH^3-COS-As-NHC^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad S^2 \\ CH^3-COS\ \ As-NHC^6H^5 \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} CH^3-COS-As-NHC^7H^7 \\ \quad\quad\quad\quad\quad S^2 \\ CH^3-COS-As-NHC^7H^7 \end{matrix}$$

hanno una certa analogia colle combinazioni:

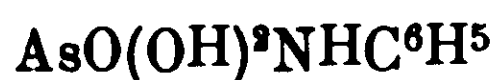
$$ClAsNHC^6H^5 \quad e \quad ClAs(NHC^6H^5)^2$$

ottenute da Anschütz e Weyer (1) per azione del tricloruro d'arsenico su d'una soluzione alcalina di anilina, e colle combinazioni:

$$(CH^3O)^2AsNHC^6H^5 \quad e \quad (C^2H^3O)^2AsNHC^6H^5$$

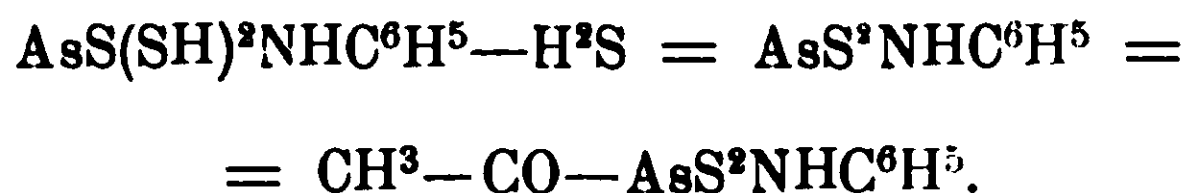
preparate pure dai citati autori (2) facendo agire sulla dibromoarsenoanilide, il metilato e l'etilato sodico.

Possono altresì essere considerate come prodotti di sostituzione acetilica del derivato tionico del composto

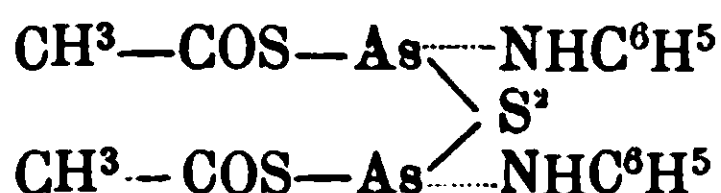
$$AsO(OH)^2NHC^6H^5$$

preparato da Beschamps (3) scaldando l'arseniato di anilina e trattando poi con soda e recipritando con acido nitrico

$$AsO(OH)^2NHC^6H^5-H^2O = AsO^2NHC^6H^5$$

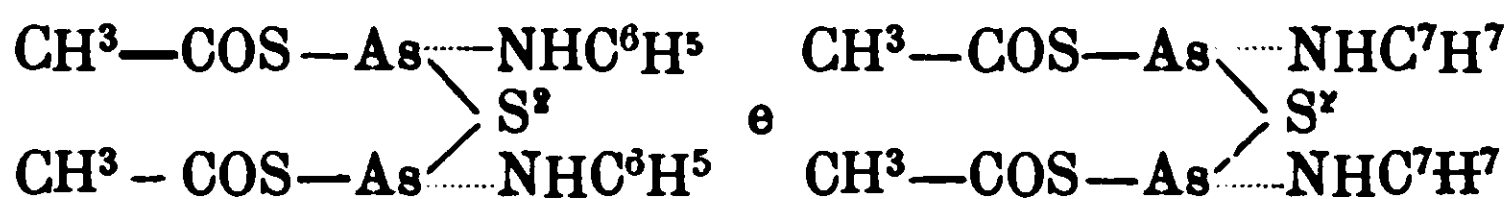
$$AsS(SH)^2NHC^6H^5-H^2S = AsS^2NHC^6H^5 =$$

$$= CH^3-CO-AsS^2NHC^6H^5.$$

(1) Auschütz Weyer Ann. 261, 282, 284, 290.
(2) Vedi citazione N. (1).
(3) Bescamps. I. 1863, 414.

Dato il punto di partenza per la preparazione del nostro composto; sebbene manchino determinazioni molecolari, siamo inclinati ad ammetterle la forma doppia

$$\begin{array}{l} CH^3—COS—As—NHC^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad > S^2 \\ CH^3—COS—As—NHC^6H^5 \end{array}$$

ipotesi avvalorata da alcuni composti d'ossidazioni e riduzione ottenuti che descriveremo quanto prima.

Azione dell'acido cloridrico diluito sui composti

$$\begin{array}{l} CH^3—COS—As—NHC^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad > S^2 \\ CH^3—COS—As—NHC^6H^5 \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} CH^3—COS—As—NHC^7H^7 \\ \qquad\qquad\qquad\quad > S^2 \\ CH^3—COS—As—NHC^7H^7 \end{array}$$

L'acido cloridrico diluito agisce sopra i composti descritti decomponendoli in parte in un composto insolubile contenente tutto quanto l'arsenico (difficile a purificarsi) e parte sciogliendoli, dalla cui soluzione il carbonato sodico fa precipitare nel caso del primo composto una massa melmosa in cui si scorgono dei cristalli aggregati; ma che per l' esiguità del prodotto non sono riuscito ad analizzare. Risultati migliori invece s'ottengono col precedente trattamento col derivato toluidinico chè ha permesso la purificazione del precipitalo originato per l' azione del carbonato sodico sulla soluzione cloridrica.

Gr. 0,2321 dettero gr. 0,2010 di $BaSO^4$.

	calcolato per $C^{14}H^{12}N^2S$	trovato
S %	13,37	12,40

È la deidrotiotoluidina $CH^3—C^6H^3 <^{H}_{S}> CH—C^6H^3NH^2$ p. f. 190 identica ancora per tutte le altre proprietà a quella descritta da Iacobson ([1]), Guttermann ([2]) e Greem ([3]) e preparata scaldando la *p*-toluidina con solfo per 18 ore a 180-190° e poi 220°.

([1]) Iacobson, B. XII, 838.
([2]) Gattermann B. XXII, 424, XXV, 1084.
([3]) Green, B. XXII, 969.

L'acido tioacetico in presenza d'iodio agisce cogli arseniati un po' differentemente, poichè neutralizzando di man di mano con carbonato potassico, si può giungere ad arrestare la reazione nella sua prima fase cioè alla riduzione dell'acido arsenico in acido arsenioso, dopo di che si nota la formazione d' un precipitato che raccolto, lavato ripetutamente con solfuro di carbonio è asciugato nel vuoto. L'analisi qualitativa ha dimostrato la sola presenza dell'arsenico, del potassio e dell'iodio. La quantitativa ha dato per

Gr, 0,2011 di sostanza gr. 0,0825 di AgJ.
„ 0,1321 „ „ 0,1121 di As^2S^3.
„ 0,2452 „ 0,0313 di KCl.

	calcolato per $2As^2O^3$—KJ	trovato
I %	22,59	22,18
As „	53,38	51,74
K „	6,93	6,67

Questo prodotto d'addizione dell'anidride arseniosa con l'ioduro di potassio è identico, come si vede, a quello ottenuto direttamente da H. Schiff e Sestini.

In altra prossima comunicaziune intendo riferire nella natura d'alcune altre combinazioni che si originano facendo reagire l'idrogeno arsenicale con l'acido tioacetico.

Pisa. Istituto di chimica farmaceutica, 1897.

Intorno all' arseniato di cromo

di N. TARUGI.

(*Giunta il 9 luglio 1897*).

Essendomi già occupato in una nota antecedente [1] della reazione tra gli arseniti e i cromati, ho voluto ora aggiungere alcuni risultati d' altre mie esperienze fatte in proposito.

[1] Estr. Gazz. chim. ital., vol. XXV, p. II.

È stato sempre detto che ogni qualvolta un arsenito solubile si trova a reagire con un cromato pure solubile, si forma un arseniato di cromò di cui fino adesso non si conoscevano nè le proprietà nè la composizione chimica. Schweitzer [1] solamente occupandosi d'alcuni cromati accenna alla reazione tra il cromato potassico e l'acido arsenioso descrivendo la combinazione ottenuta la quale come vedremo, sia per le cifre analitiche avute, sia per le sue proprietà deve essere riguardata come un composto d'addizione d'arseniato d'ossido idrato di cromo con arseniato acido di potassio.

Preparato tale composto secondo le indicazioni di Schweitzer, l'ho sottoposto all'analisi che m'ha fornito le cifre che seguono:

Gr. 0,423 di sost. scaldati per più d'un'ora a 120° persero in peso gr. 0,0395.

„ 0,541 di sostanza scaldati per 2 ore a 60° persero costantemente in peso gr. 0,0565.

„ 0,322 dettero gr. 0,1775 di As^2S^3.

„ 0,288 „ „ 0,0377 „ Cr^2O^3.

„ 0,412 „ „ 0,142 „ KCl.

Queste cifre analitiche sono abbastanza concordanti con quelle ottenute da Schweitzer per ciò che riguarda la determinazione dell'arsenio. del cromo e del potassio; ma disaccordano con quelle della determinazione dell'acqua di cristallizzazione o di combinazione. Difatti Schweitzer trova per gr. 100 di sostanza gr. 20,95 d'acqua, mentre io non sono stato capace, sebbene abbia ripetuto moltissime volte tale determinazione, di trovare più di gr. 18,89 d'acqua.

Per maggiore chiarezza e a scopo di confronto mi piace di riportare integralmente le cifre di Schweitzer:

		Peso molecolare
3	atomi d'acido arsenioso	345,9
„	„ „ ossido di cromo	240,0
4	„ „ potassa	188,8
10	„ „ acqua	90,0
		864,7.

([1]) Jurn. fii prakt: Chem. 1846

	Percentuale calcolato	trovato
3 atomi d' acido arsenioso	40,00	39,60
" " " ossido di cromo	27,76	28,20
4 " " potassa	21,83	19,70
10 " " acqua	10,41	12,50
	100,00	100,00

Queste cifre riportate all' attuale notazione chimica corrispondono:

	Peso molecolare	(Analisi Schweitzer) percentuale	Analisi Tarugi %	
Cr^3	157,2	9,11	9,05	
As^6	450,0	26,05	26,02	
K^8	312,0	18,07	18,03	
O^{48}	768,0	44,45	44,45	calcolati
H^{40}	40,0	2,32	2,32	calcolati
	1727,2	100,00	99,87	

$$\frac{1727,2}{2} = 863,6$$

Nell' analisi di Schweitzer però secondo le sue determinazioni d' acqua tutto l' idrogeno vorrebbe impiegato alla formazione d'acqua, trovando la cifra 20,95 %; nelle mie solamente una parte trovando la cifra 18,89 %.

Perciò tale composto secondo Schweitzer avrebbe la formula:

$$Cr^7As^6K^8O^{28}, 20H^2O = \text{p. mol.} \ \frac{1727,2}{2} = 863,6;$$

secondo Tarugi:

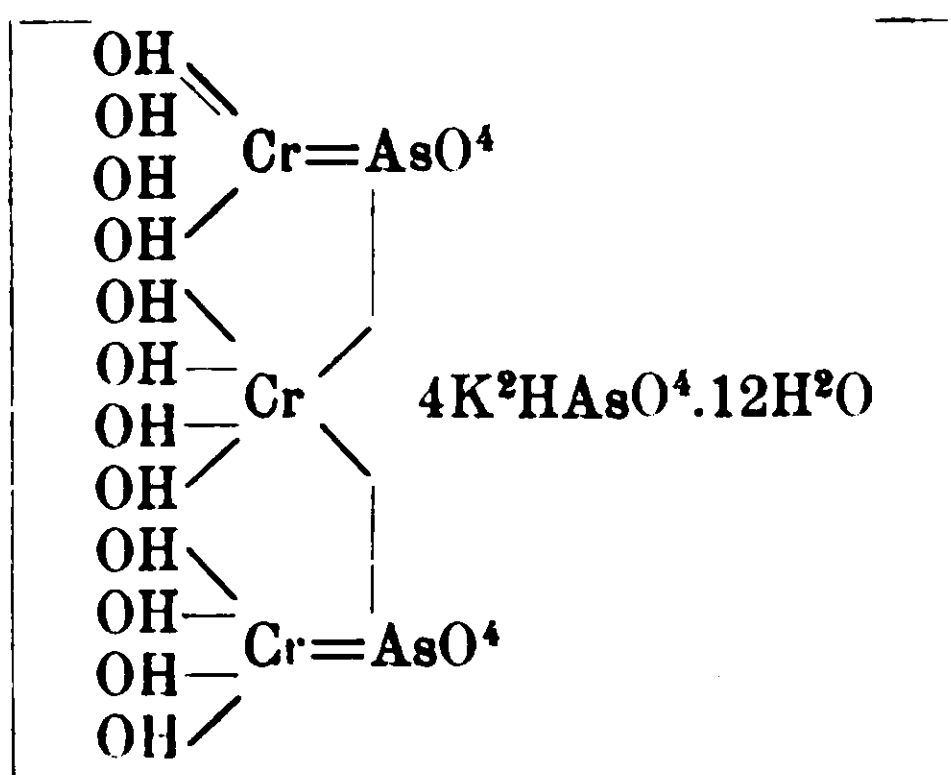
$$Cr^3As^6K^8O^{30}H^4, \ 18H^2O$$

Calcolato secondo la formula $Cr^3As^6K^8O^{30}H^4$, $18H^2O$		trovato
Cr %	9,10	9,05
As "	26,05	26,02
K "	18,07	18,03
H^2O "	18,80	18,89.

Schweitzer non accennando per nulla d'avere tenuto, prima dell'analisi, la sostanza nel vuoto con acido solforico, mi fa sospettare che la sostanza non fosse assolutamente asciutta, difatti Esso dice solamente " 1,00 Gr. der gepulvertenn auf dem wasserbade getrockneten Verbindung gab beim Erhitzen 0, 125 wasser = 12,5 % ".

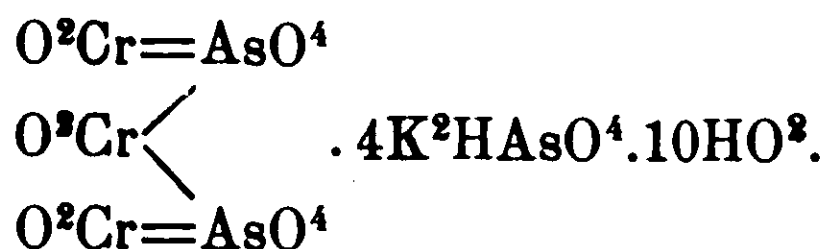
Accenna pure ad una parziale disidratazione del composto giacchè ha osservato che ad una certa temperatura perde la metà di acqua rimanendo costante il peso per un certo tempo; ma non ci troviamo, ancora in questo caso, d'accordo nelle cifre ottenute; giacchè io avrei trovato una perdita di 8 molecole d'acqua; ma tale divergenza si viene a spiegare per il fatto che Schweitzer non ha sottoposto la sostanza ad una temperatura di 60°, come ho esperimentato io; ma ad una temperatura superiore poichè dice: " die Substanz jedoc in gepulverten Zustanden auf dem Wasserbade erhitz warden war ".

Per le determiuazioni d'acqua eseguite a diverse temperature, si può ritenere che il composto analizzato subisca anzitutto una disidratazione molecolare e poi per successivo riscaldamento perda ancora le molecole d'acqua di cristallizzazione. Si potrebbe assegnare al composto la formola che segue:

```
 ┌ OH\                                   ┐
 │ OH\                                   │
 │ OH  Cr=AsO4                           │
 │ OH/      |                            │
 │ OH\      |                            │
 │ OH-     /                             │
 │ OH-  Cr        4K2HAsO4.12H2O         │
 │ OH/     \                             │
 │ OH\      |                            │
 │ OH-      |                            │
 │ OH-  Cr=AsO4                          │
 └ OH/                                   ┘
```

Essa ci renderebbe ragione della perdita delle 8 molecole d'acqua per il riscaldamento a 60° giacchè le molecole verrebbero a prodursi per la disidratazione dei 12 ossidrili e 2 molecole per una parziale perdita d'acqua di cristallizzazione dell'arseniato monoacido di potassio, il quale anche da solo, come si sa, cri-

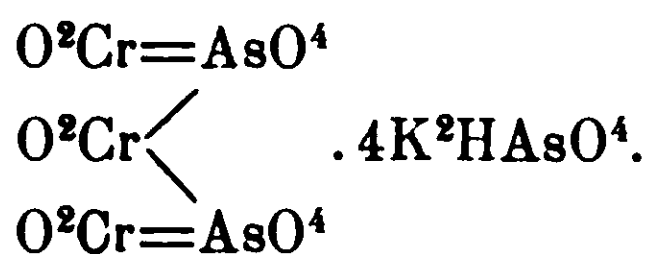
stallizza con 12 molecole e scaldato moderatamente in parte si disidrata.

Dopo il riscaldamento a 60° il composto si trasformerebbe nel

$$\begin{array}{l} O^2Cr{=}AsO^4 \\ O^2Cr\langle \qquad .4K^2HAsO^4.10HO^2. \\ O^2Cr{=}AsO^4 \end{array}$$

gr. 0,342 scaldati per 2 ore a 60° persero in peso gr. 0,022.

calcolato		trovato	
H^2 %	8,94	H^2 %	9,35.

Dopo essicamento a 120° s'avrebbe il composto:

$$\begin{array}{l} O^2Cr{=}AsO^4 \\ O^2Cr\langle \qquad .4K^2HAsO^4. \\ O^2Cr{=}AsO^4 \end{array}$$

gr. 0,423 di sostanza scaldati per più d'un'ora e fino a peso costante a 120° persero in peso gr. 0,0795.

calcolato per $C^3As^6K^8O^{30}H^4$		trovato	
H^2O %	8,94	H^2O %	18,89.

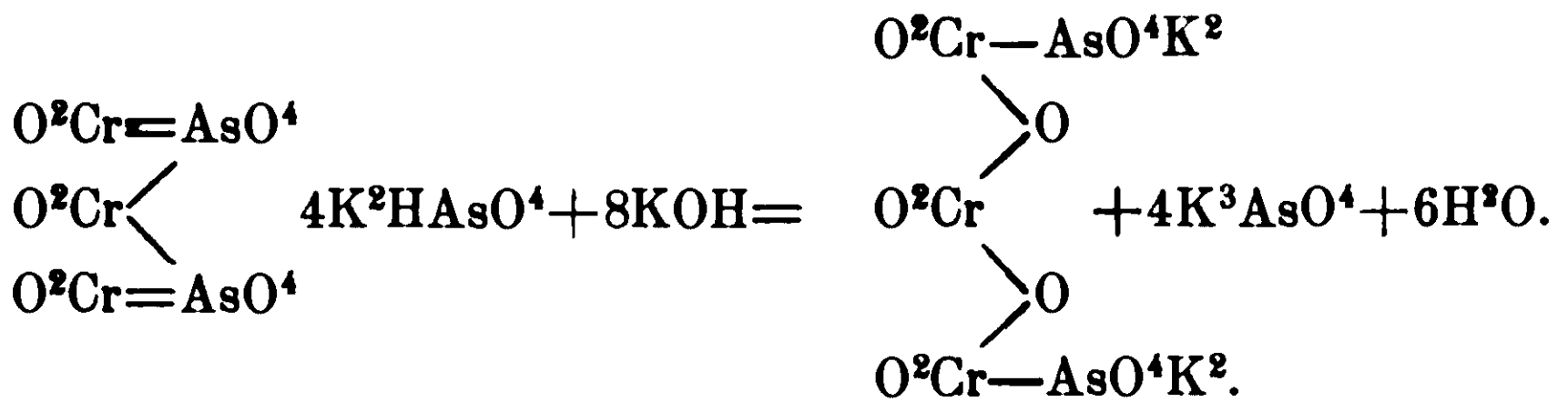
Proprietà del composto $Cr^3As^6K^3O^{30}H^4$.

E una polvere verde scura poco solubile nell'acido cloridrico diluito, solubile in quello concentrato, solubilissimo nel cloro e nell'acido nitrico. Fatto bollire colla soluzione d'idrato potassico si decompone e tutto quanto l'arsenico appartenente all'arseniato di potassio passa in soluzione. Rimane indietro una polvere scura che dopo essicamento diviene verde chiara. All'analisi dà per

gr.	0,532	una perdita	in peso	di gr.	0,120	d'	H^2O
„	„	„	„	„	0,120	di	As^2S^2
„	„	„	„	„	0,129	„	Cr^2O^3
„	0,643	„	„	„	0,2045	„	KCl

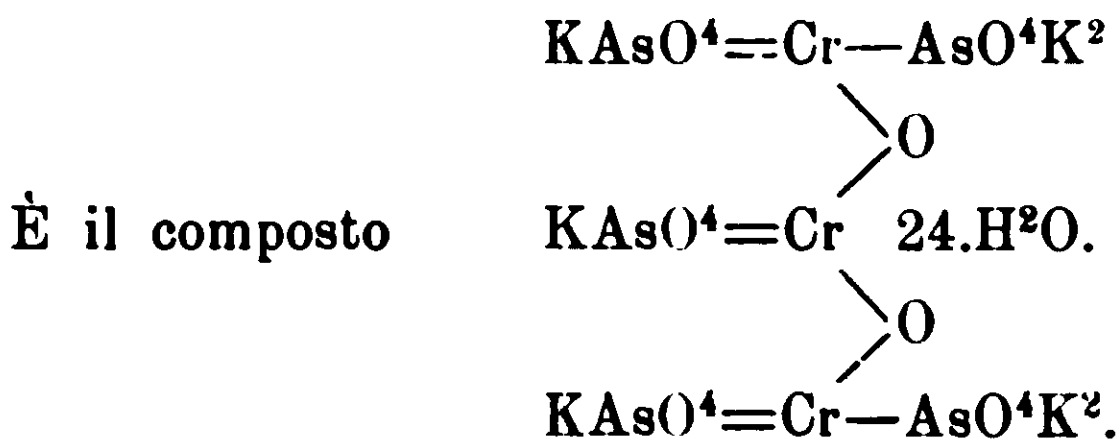
calcolato per $K^4Cr^3As^2O^{16}12H^2O$		trovato
H^2O %	23,12	24,24
As „	16,06	15,65
Cr „	16,83	16,61
K „	16,70	16,64

La reazione può esprimersi con l' equazione seguente:

$$\begin{array}{l} O^2Cr{=}AsO^4 \\ O^2Cr\!\left\langle \right. \\ O^2Cr{=}AsO^4 \end{array} \; 4K^2HAsO^4 + 8KOH = \begin{array}{l} O^2Cr{-}AsO^4K^2 \\ \quad \rangle O \\ O^2Cr \\ \quad \rangle O \\ O^2Cr{-}AsO^4K^2. \end{array} + 4K^3AsO^4 + 6H^2O.$$

Questo composto si scioglie negli acidi minerali di media concentrazione. Fatto bollire a lungo con una soluzione di arsenito potassico acido per acido arsenioso, s' altera e si trasforma in un precipitato fioccoso, assai voluminoso e di color verde giallastro. Raccolto e lavato fino a che il nitrato d' argento non dava più la reazione degli arseniti è asciugato sotto la campana con acido solforico e analizzato.

gr. 0,325 perdono a 120° in peso gr. 0,089
„ 0,421 dettero „ „ „ 0,160 di As^2S^3
„ „ „ „ „ „ 0,060 „ Cr^2O^3
„ „ „ „ „ „ 0,097 „ KCl.

calcolato per $K^7As^5Cr^3O^{22}.24H^2O$		trovato
H^2 %	27,18	27,38
As „	23,59	23,51
Cr „	9,98	9,54
K „	12,27	12,04

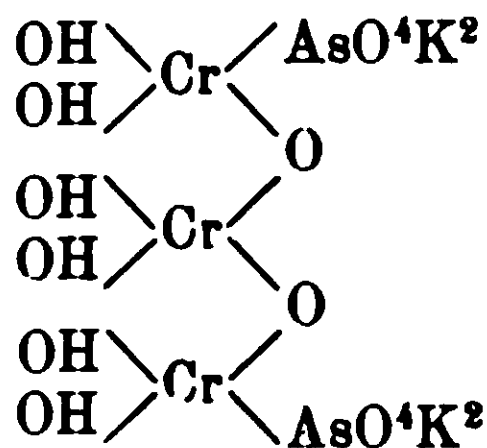
È il composto
$$\begin{array}{l} KAsO^4{=}Cr{-}AsO^4K^2 \\ \quad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr \quad 24.H^2O. \\ \quad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr{-}AsO^4K^2. \end{array}$$

Si scioglie negli acidi diluiti e caldi. Trattato a ebollizione con idrato potassico da giallo chiaro diventa verde scuro e nel liquido filtrato passa dell' arseniato potassico.

Si filtra e ciò che rimane sul filtro, dopo averlo ripetutamente trattato con idrato potassico (fino a che il liquido filtrato acidificato con acido cloridrico con acido tioacetico non precipiti più in giallo) si lava bene, s'asciuga e s' analizza.

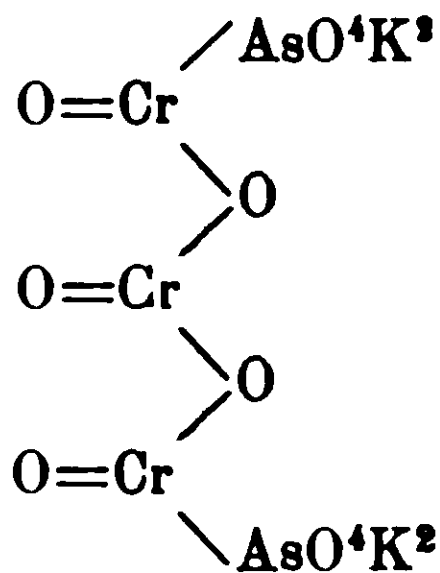
gr.	0,623	a	150° perdono in peso	gr.	0,0485		
„	„	„	dettero	„	„	0,1900 di	Cr^2O^3
„	„	„	„	„	„	0,1998 „	As^2S^3
„	„	„	„	„	„	0,2501 „	KCl

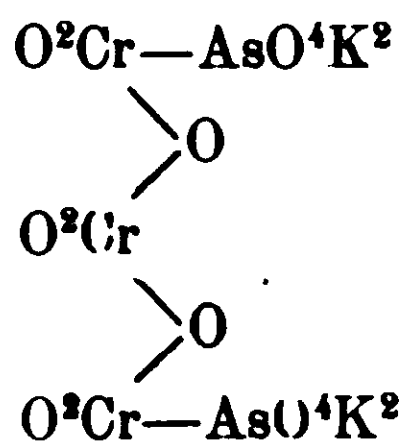
	calcolato per $Cr^3As^2H^6O^{16}K^4$	trovato
H^2 %	7,44	7,79
Cr „	21,67	20,91
As „	20,68	19,55
K „	21,51	21,01

È il composto

$$\begin{array}{l} (OH)_2Cr{-}AsO^4K^2 \\ \quad | \\ \quad O \\ \quad | \\ (OH)_2Cr \\ \quad | \\ \quad O \\ \quad | \\ (OH)_2Cr{-}AsO^4K^2 \end{array}$$

che riscaldato a 150° dà

l' altro

$$\begin{array}{l} O{=}Cr{-}AsO^4K^2 \\ \quad\; >O \\ O{=}Cr \\ \quad\; >O \\ O{=}Cr{-}AsO^4K^2 \end{array}$$

La reazione dell' acido arsenioso sul composto:

$$\begin{array}{l} O^2Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad \rangle O \\ O^2Cr \\ \qquad \rangle O \\ O^2Cr-AsO^4K^2 \end{array}$$

come l' azione dell' idrato potassico sul composto

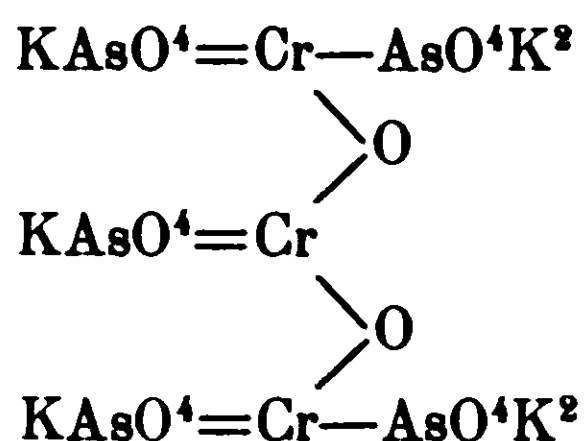
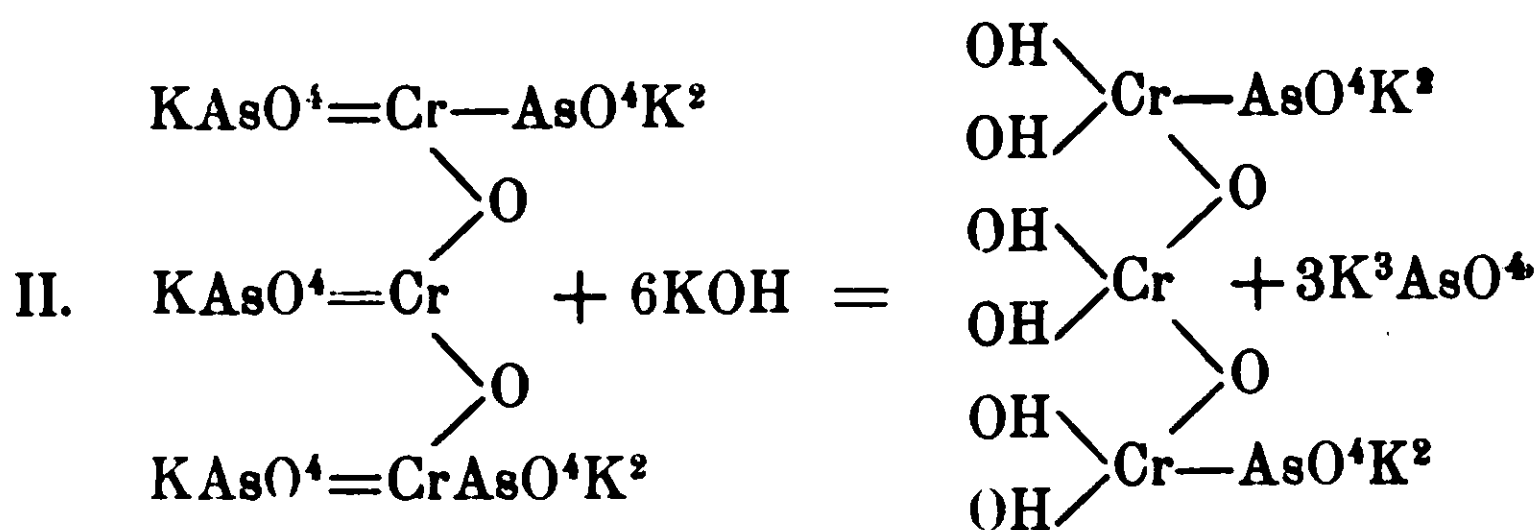
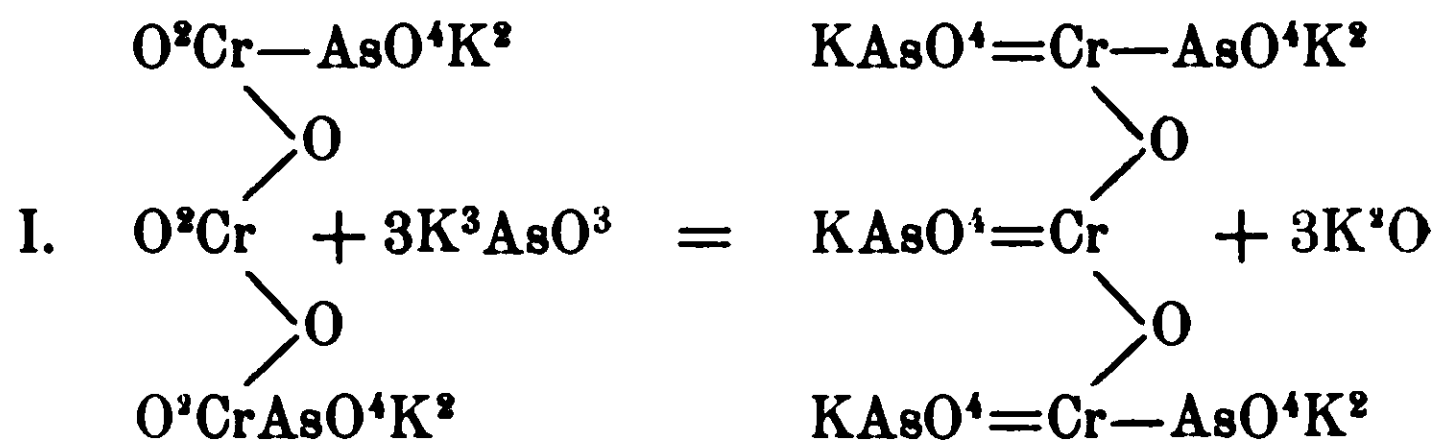
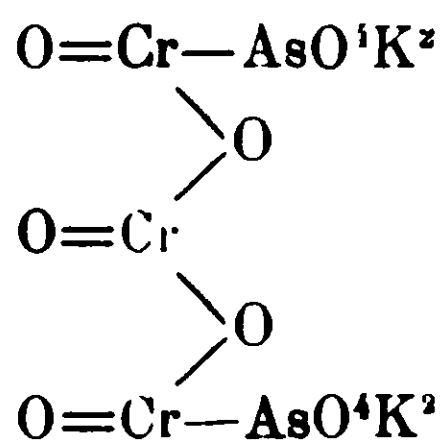
$$\begin{array}{l} KAsO^4{=}Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr \\ \qquad\qquad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr-AsO^4K^2 \end{array}$$

si possono esprimere con le dne seguenti equazioni:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} O^2Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad \rangle O \\ O^2Cr \\ \qquad \rangle O \\ O^2CrAsO^4K^2 \end{array} + 3K^3AsO^3 = \begin{array}{l} KAsO^4{=}Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr \\ \qquad\qquad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr-AsO^4K^2 \end{array} + 3K^2O$$

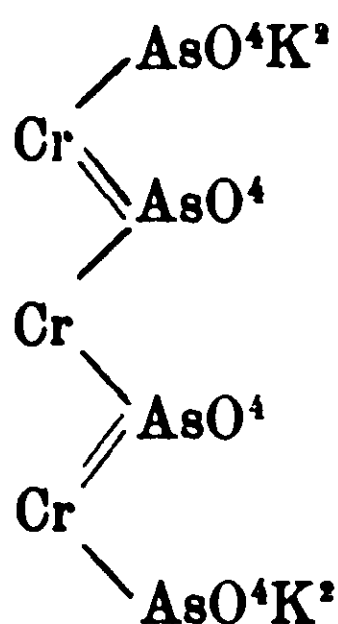
$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} KAsO^4{=}Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ KAsO^4{=}Cr \\ \qquad\qquad \rangle O \\ KAsO^4{=}CrAsO^4K^2 \end{array} + 6KOH = \begin{array}{l} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rangle Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad\qquad \rangle O \\ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rangle Cr \\ \qquad\qquad \rangle O \\ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rangle Cr-AsO^4K^2 \end{array} + 3K^3AsO^4$$

Il composto

$$\begin{array}{l} O{=}Cr-AsO^4K^2 \\ \qquad\quad \rangle O \\ O{=}Cr \\ \qquad\quad \rangle O \\ O{=}Cr-AsO^4K^2 \end{array}$$

trattato nel modo esposto di sopra con arsenito potassico acido per acido arsenioso si trasforma in un' altra combinazione che lavata, asciugata e analizzata dà per

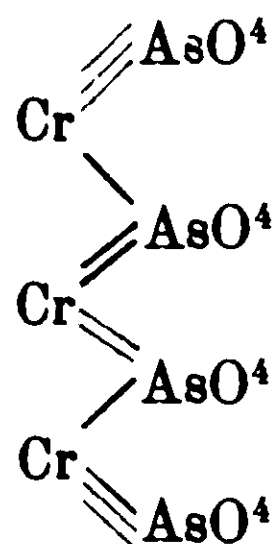
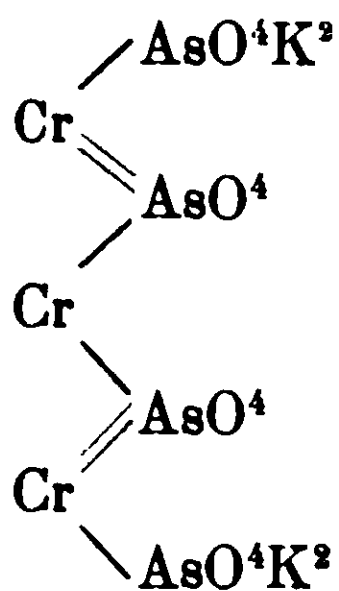
gr. 0,5421 una perdita in peso di gr. 0,150
„ „ dettero „ „ 0,2301 di As^2S^3
„ „ „ „ „ 0,0988 „ Cr^2O^3
„ „ „ „ „ 0,1300 „ KCl

calcolato per $Cr^3As^4K^4O^{16}.18H^2O$		trovato
H^2O %	27,15	27,70
As „	25,98	25,86
Cr „	13,78	12,48
K „	13,03	12,28

È la combinazione

solubile negli acidi diluiti e indifferente all' azione degli idrati alcalini. S' ossida con grande facilità giacchè tenendo sospeso questo precipitato in una soluzione di ferrocianuro di potassio, questo si trasforma in ferrocianuro e rimane indietro una polvere verde-scuro che dopo accurati lavaggi, ripetuti fino a che non s' avverte nè con un sale ferroso nè con sale ferrico la reazione dei ferri e ferrocianuri, viene asciugata sotto la campana e analizzata.

Gr. 0,6404 perdono in peso a 120° gr. 0,1502
„ „ dettero „ „ „ 0,3308 di As^2S^3
„ „ „ „ „ „ 0,1525 „ Cr^2O^3

	calcolato per $Cr^7As^6O^{16}.12H^2O$	trovato
H^2O %	23,24	23,45
As „	32,28	31,49
Cr „	16,95	16,31

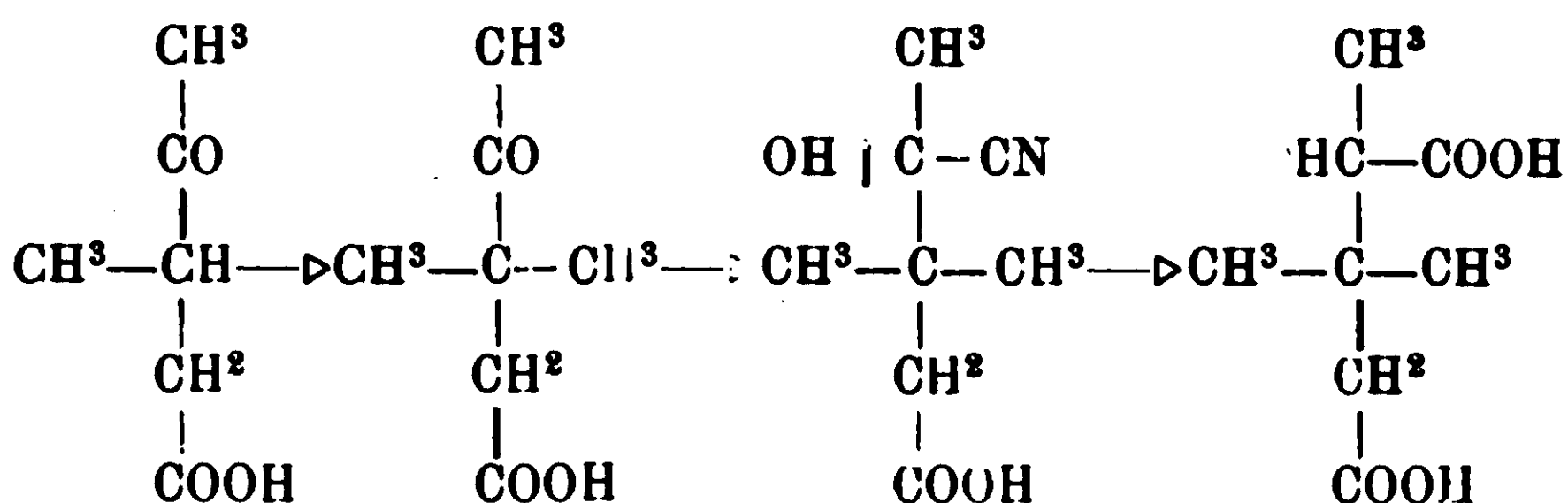
È l' arseniato di cromo

La reazione del ferricianuro convaliderebbe la nostra ipotesi dell' esistenza nel composto

del gruppo Cr< instabile in generale in tutti i composti del cromo e facilmente ossidabile.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica, 1897.

Sugli acidi γ-chetonici;

Nota preliminare di C. MONTEMARTINI

Mi ero proposto di ottenere per sintesi l'acido αββ-trimetilglutarico per mezzo delle trasformazioni seguenti:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & CH^3 & & CH^3 & & CH^3 & & CH^3 \\
 & | & & | & & | & & | \\
 & CO & & CO & & OH\ |\ C-CN & & HC-COOH \\
 & | & & | & & | & & | \\
CH^3- & CH & \longrightarrow & CH^3-C-CH^3 & \longrightarrow & CH^3-C-CH^3 & \longrightarrow & CH^3-C-CH^3 \\
 & | & & | & & | & & | \\
 & CH^2 & & CH^2 & & CH^2 & & CH^2 \\
 & | & & | & & | & & | \\
 & COOH & & COOH & & COOH & & COOH
\end{array}
$$

nella supposizione che per la metilazione, con alcoolato sodico e ioduro di metile, l'acido β-metillevulinico si trasformasse nell'acido ββ-dimetillevulinico. Se non che in una prima preparazione, in cui non mi ristetti a studiare i prodotti intermedii, che per me allora non presentavano alcun interesse, arrivai ad una miscela pressochè a parti eguali di due acidi che mi fu facile separare per mezzo del loro sale di calcio. L'esama di questi due acidi mi mostrò che uno era l'acido αβ-dimetilglutarico da me già studiato ([1]) e che l'altro era l'acido metilsuccinico.

La presenza dell'acido αβ-dimetilglutarico è spiegabile supponendo che per la metilazione l'acido β-metillevulinico sia rimasto in parte inalterato; più difficile è lo spiegare la presenza dell'acido metilsuccinico; essa mostra che le reazioni fatte sull'acido β-metillevulinico non riuscirono secondo lo scritto schema.

Una tale spiegazione si poteva solo avere collo studio dei prodotti intermedii da me prima trascurati, ed estesi tale studio non solo a quelli che ricavavo dall'acido β-metillevulinico, ma anche a quelli che si hanno dall'acido levulinico, dall'acido α-metillevu-

([1]) Berichte XXIX fascicolo 13.

linico e dall'acido β-benzoilpropionico. Non ancora completo è tale studio, credo però opportuno di riferire su alcuni risultati ottenuti.

Facendo agire su una certa quantità di etere etilico dell'acido levulinico o degli acidi α o β-metillevulinici quantità equimolecolari di alcoolato sodico e ioduro di metile, scacciando l'alcool, riprendendo con acqua ed estraendo con etere, si arriva, dopo evaporazione dell'etere, ad un residuo che la distillazione nel vuoto mi permette di dividere nettamente in due porzioni. Una di queste passa tra 100° e 110°, l'altra tra 200°-210°, esse si hanno in quantità quasi eguali. Il punto di ebollizione della prima parte mi fece subito sospettare che si trattasse del primitivo prodotto rimasto inalterato, e l'identificazione fu fatta per mezzo delle proprietà dei semicarbazoni.

Riguardo alla parte bollente tra 200°-210° lo stesso punto di ebollizione elevato mi pare cominci ad escludere che si tratta del primitivo prodotto metilato; le combustioni di questi prodotti non mi forniscono le composizioni dei primitivi composti nè dei composti metilati; essi danno valori irregolari quando si cementano col metodo crioscopico od ebulliscopico per determinarne il peso molecolare, mentre gli eteri levulinici (anche metilati) si comportano regolarmente; finalmente essi assorbono iodio. Da tali fatti risulta che l'azione dell'alcoolato sodico e ioduro di metile sugli eteri degli acidi levulinici e metillevulinici non si limita ad una semplice metilazione, ma produce una più profonda alterazione nella molecola, alterazione nella quale si deve trovare la ragione dell'acido metilsuccinico che si genera per la cianurazione del composto, come sopra fu detto.

Durante l'identificazione dei prodotti bollenti a 100°-110° coi prodotti primitivi, trovai un fatto che mi pare dover qui accennare. Mentre p. es. l'etere dell'acido α-metillevulinico mi da un semicarbazone fondente a 122°, ed il prodotto bollente a 100-110° che si ottiene per la metilazione nel modo detto mi da un semicarbazone fondente pure alla temperatura di 122°, l'etere levulinico ed il prodotto che si ricava dalla sua metilazione e bollente tra 100°-110°, non danno semicarbazoni fondenti alla stessa temperatura.

L'etere levulinico da me impiegato fu preparato eterificando

dell'acido levulinico fornitomi da Kahlbaum. Il semicarbazone si ebbe sciogliendo in acqua bollente una porzione di cloridrato di semicarbazide, aggiungendovi la quantità calcolata di acetato sodico, indi la quantità pure calcolata di etere levulinico ed infine tanto alcool da portare tutto in soluzione. Dopo alcuni istanti di ebollizione si scaccia l'alcool a bagno maria ed allora per raffreddamento cristallizza il semicarbazone che con una sola cristallizzazione si ha puro. Esso fonde a 150°, la sua composizione è fissata dalla seguente analisi:

Gr. 0.2472 della sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,4321 di CO^2 e gr. 0,1679 di H^2O;
gr. 0.1461 della sostauza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,0306 di N.
Quindi:

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}O_3N_3$
C	47,68	47,76
H	7,55	7,46
N	20,95	20,89

Dopo la metilazione di questo etere feci, operando come è detto sopra, il semicarbazone del prodotto distillante tra 100°-110° nel vuoto. L'analisi di questo semicarbazone mi diede:

Gr. 0,2460 della sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,4300 di CO^2 e gr. 0,1650 di H^2O.
gr. 0,1411 della stessa sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,0296 di N.
Quindi:

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}O_3N_3$
C	47,68	47,76
H	7,44	7,46
N	20,98	20,89

Questo semicarbazone la cui composizione risulta identica a

quella del precedente fonde a 141° anzichè a 150°. Dunque i semicarbazoni ottenuti uno dall'etere levulinico, l'altro dal prodotto dopo la metilazione bollente tra 100-110° hanno temperature di fusioni differente; lo stesso avviene pei fenilidrazoni.

Mescolando gr. 2, 85 di etere levulinico, preparato coll'acido di Kahlbaum, con gr. 20 di acido acetico glaciale e gr. 2, 15 di fenilidrazina, si ha un leggero riscaldamento della massa e precipita subito l'idrazone. Dopo 12 ore si riprende il tutto con acqua, si filtra, si essica e si cristallizza da benzina calda. Fonde a 108°, è alterabilissimo all'aria, l'analisi diede:

Gr. 0,2704 della sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,6624 di CO^2 e gr. 0,1850 di H^2O.
gr. 0,1976 della stessa sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,0237 di N.

Quindi:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{18}O_2N_2$
C	66,79	66,66
H	7,62	7,69
N	11,99	11,96

Il prodotto, che dopo la tentata metilazione distilla nel vuoto tra 100°-110°, trattato nello stesso modo dà pure un fenilidrazone simile nell'aspetto al precedente, la cui composizione è data dall'analisi:

Gr. 0,2216 della sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,5404 di CO^2 e gr. 0,1503 di H^2O
gr. 0,0719 della stessa sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,0086 di N.

quindi:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{18}O_2N_2$
C	66,51	66,66
H	7,54	7,69
N	11,96	11,96

esso però fonde tra 95°-96°, cioè fonde, al pari del oorrispondente semicarbazone, ad una temperatura inferiore. Il primo di questi due fenilidrazoni corrisponde a quello descritto da Fischer [1] e preparato aggiungendo etere levulinico e fenilidrazina in soluzione eterea.

La diversità fra i punti di fusione dei descritti semicarbazoni e fenilidrazoni porta ad ammettere che l'etere levulinico punto di partenza ed il prodotto distillante fra 100°-110 non siano identici quantunque diano semicarbazoni e fenilidrazoni della stessa composizione centesimale. Ora l'analogia di comportamento cogli eteri metillevulinici mi induce a ritenere che anche questo secondo composto sia veramente etere levulinico, ed allora si dovrebbe ammettere che l'etere levulinico impiegato non sia un prodotto unico, ma che si possa scindere almeno in due parti operando nel modo detto.

Si potrebbe a questo punto obbiettare che per l'etere levulinico avvenisse una parziale metilazione (metilazione che le riportate esperienze escludono per gli eteri metillevulinici), e che il prodotto in questione bollente tra 100°-110° fosse una miscela di etere levulinico inalterata e di un etere metillevulinico. Si capirebbe cosi il perchè il semicarbazone ed il fenilidrazone abbiano punti di fusione inferiori a quelli dei corrispondenti composti ricavati dall'etere puro. — Comincio dall'osservare che le date aualisi stanno contro l'ipotesi di una parziale metilazione come è facile convincersene osservando p. es. le composizioni centesimali dei semicarbazoni dell'etere levulinico e degli eteri metillevulinici:

	$C_8H_{15}O_3N_3$	$C_9H_{17}O_3N_3$
C	47,76	50,23
H	7,46	7,90
N	20,89	19,53

Non regge poi neppure l'ipotesi che la metilazione avvenga in porzione piccolissima e tale da non influenzare l'analisi ma solo il punto di fusione perchè dall'etere levulinico si ottiene un se-

[1] Annalen. CCXXXVI, 116.

micarbazone che con cristallizzazioni frazionate si scinde in prodotti fondenti a temperature diverse. Infatti preparai col metodo accennato una certa quantità di semicarbazone dell'etere levulinico ricavato dall'acido di Kahlbaum, senza cristallizzarla essa fondeva a 147°-148°, cristallizzandola dall'alcool acquoso si ebbero prima due porzioni fondenti nettamente a 149°, e dopo avere scacciato a bagno maria tutto l'alcool cristallizzò per raffreddamento una porzione fondente a 139°-140°. La scarsezza di questi prodotti non mi permise per ora di fare su di essi ulteriori saggi.

L'ammettere che l'etere levulinico impiegato non sia un prodotto unico sarebbe d'accordo col fatto trovato da Berthelot (1) che l'acido levulinico messo in commercio dalla ditta Kahlbaum non è un prodotto unico, ma consta di due acidi distinti. Questo acido secondo comunicazione del sig. Kahlbaum è preparato dal levulosio, fu pertanto mio primo pensiero di vedere se si comportava in modo ideutico a quello che si può avere per sintesi trattando con acido cloridrico a caldo l'etere acetosuccinico.

Il semicarbazone, preparato nel modo sopra detto, dell'etere levulinico sintetico fonde a 136°, cioè ancora più basso dei due descritti, l'analisi diede:

gr. 0,2430 della sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,4245 di CO^2 e gr. 0,1653 di H^2O

gr. 0,1315 della stessa sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,0275 di N

quindi:

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}O_3N_3$
C	47,65	47,76
H	7,56	7,46
N	20,92	20,89

Su questo semicarbazone non feci cristallizzazioni frazionate; sull'etere levulinico sintetico non ho poi finora fatto il tentativo di metilazione.

Quantunque le descritte esperienze autorizzino ad ammettere

(1) Compt. Rend. 1897.

che l'etere levulinico, ricavato dall'acido di Kahlbaum, non sia un prodotto unico e che esso sia diverso dall'etere levulinico sintetico, pure al presente aspetto a trarre qualsiasi conseguenza dagli esposti risultati quando avrò condotto a termine il lavoro intrapreso sulla natura degli acidi γ-chetonici e sui prodotti che da essi si generano per l'azione dell'alcoolato sodico e del ioduro di metile.

Roma. Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università.

Sopra una o-Br-p-etossifenilsuccinimmide (Br-pirantina);

di A. PIUTTI.

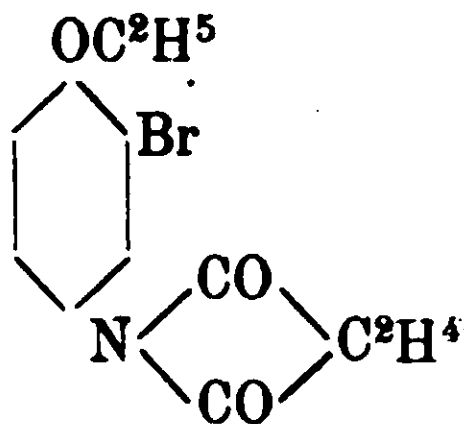
(*Giunta il 6 maggio 1897*).

La recente pubblicazione di V. Hodurek sulla costituzione di una bromofenacetina (1) mi spinge a comunicare alcune brevi notizie sopra un analogo derivato bromurato della Br-etossifenilsuccinimmide che preparai da oltre un anno allo scopo di studiare come si modifica l'azione farmacologica di questa sostanza colla introduzione del bromo.

Questo alogeno agisce alla temperatura del b. m. sopra la p-etossifenilsuccinimide disciolta nell'acido acetico glaciale con sviluppo di acido bromidrico e formazione di un derivato bromurato a cui spetta una costituzione analoga al derivato bromurato della fenacetina, preparato nella fabbrica vorm. Hoffmann e Schoetensack in Gernsheim *a*/Rhein, cioè :

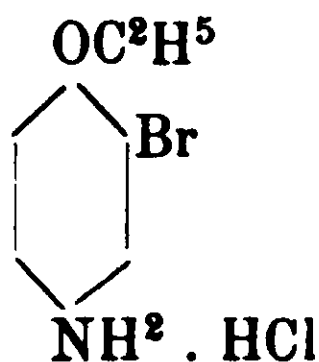
OC^2H^5

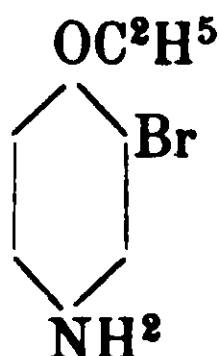
Br

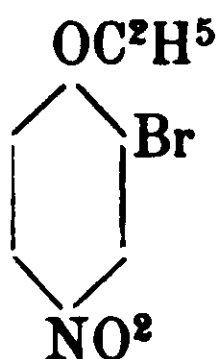
$N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C^2H^4$

La posizione del bromo venne determinata decomponendo con

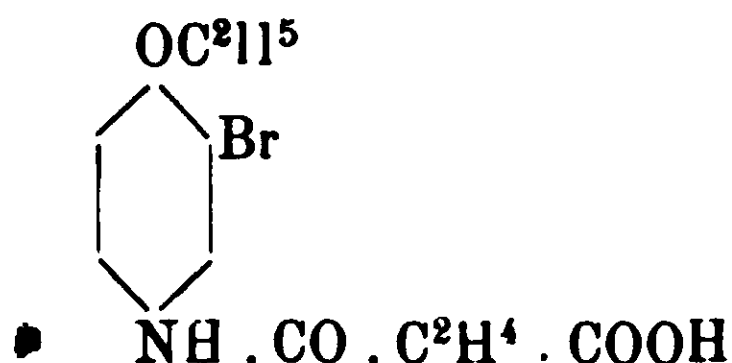
(1) Ber. XXX, 477.

acido cloridrico la soluzione alcoolica di questo derivato bromurato e separando così il cloridrato della o-Br-fenetidina:

$$\begin{array}{c} OC^2H^5 \\ \text{(anello benzenico)}\ Br \\ NH^2 . HCl \end{array}$$

che venne trasformato nella base libera

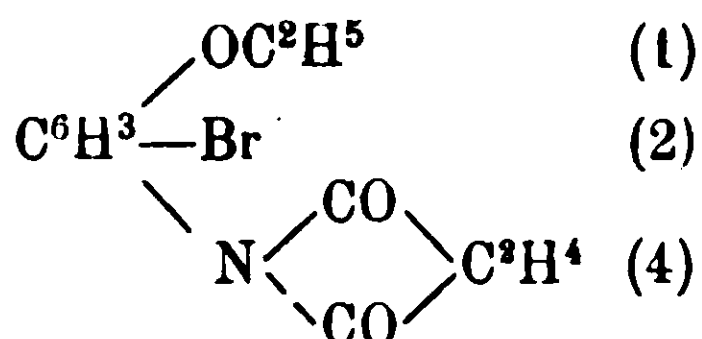
$$\begin{array}{c} OC^2H^5 \\ \text{(anello benzenico)}\ Br \\ NH^2 \end{array}$$

aggiungendovi la quantità calcolata di carbonato sodico. Per evaporazione spontanea della soluzione eterea questa base si ottiene in grandi cristalli giallognoli fusibili dai 47°,2 ai 47°,5 che vennero studiati cristallograficamente dal prof. E. Scacchi e trovati identici colla o-Br-fenetidina ottenuta riducendo con cloruro stannoso l'o-Br-p-nitrofenetol o fus. ai 98°:

$$\begin{array}{c} OC^2H^5 \\ \text{(anello benzenico)}\ Br \\ NO^2 \end{array}$$

preparato dal p-nitrofenetol fus. ai 56°, per azione del bromo liquido a caldo. Avanti la comparsa del lavoro di Hodureck questa determinazione era necessaria, perchè Staedel [1] descrisse la o-Br-p-fenetidina come un olio scuro e non analizzabile. Vennero in seguito preparati a scopo di confronto e per esperienze sugli animali alcuni sali e derivati, fra cui l'acido o-Br-p-etossifenilsuccinimmico fus. dai 149 ai 150°:

$$\begin{array}{c} OC^2H^5 \\ \text{(anello benzenico)}\ Br \\ NH . CO . C^2H^4 . COOH \end{array}$$

(1) Liebig's Ann. 217, 69).

che si ottiene facilmente sciogliendo la o-Br-p-etossifenilsuccinimmide nella potassa o nella soda e precipitando successivamente con acido cloridrico.

Riferisco con qualche particolare le preparazioni e le analisi eseguite.

Preparazione della o-Br-p-etossifenilsuccinimmide

Parti eguali di immide e di acido acetico glaciale (gr. 10) contenuti in un pallone si addizionano con p. 0,75 di Br. (cc. 2,5); la massa si scalda e l'immide si scioglie. Riscaldando a b. m., si ha dopo qualche tempo un forte sviluppo di acido bromidrico che cessa dopo $^3/_4$ d'ora. Versando il prodotto nell'acqua calda, precipita un olio denso che presto cristallizza e dall'acqua, per raffreddamento, si depongono in breve anche altri cristalli della stessa sostanza. Raccolti sopra un filtro e seccati pesano gr. 13,5 (teor. 13,6). Vengono cristallizzati dall'alcool bollente da cui si depongono in sottili aghi gialli che dopo ripetute cristallizzazioni diventano incolori e fondono dai 150 ai 151°. Sono solubili facilmente nell' alcool, cloroformio, acido acetico, poco solubili nell' acqua e nell'etere.

Nell'analisi dettero questi risultati :

I. *Combustione.* — Sostanza gr. 0,3492 ; H_2O gr. 0,131 ; CO_2 gr. 0,6212.

II. *Determinazione dell' azoto col metodo di Kieldahl.* — Sostanza gr. 0,3054; $H^2SO^4 \frac{N}{10}$ cc. 9,80 corrisp. gr. 0,013709 di N.

III. *Determinazione del Br col metodo di Piria modificato da U. Schiff, titolazione col metodo di Vohlard.*—Sostanza gr. 0,1744. $AgNO^3 \frac{N}{10}$ cc. 5,9 corrispondente a gr. 0,0472 di Br.

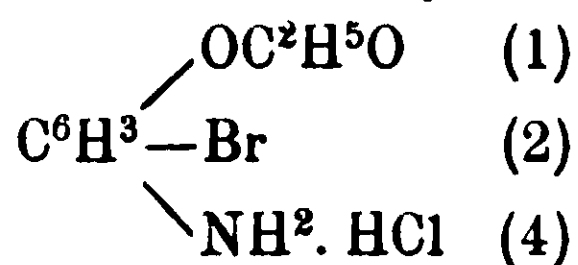
IV. *Determinazione crioscopica.* — Concentrazione 3,98 ; solvente : acido acetico; abbassamento termometrico : 0°,517 (media di 4 determinazioni).

Da questi dati si calcola in 100 parti :

	trovato				calcolato per $C^{12}H^{12}BrNO^3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	48,51	—	—	—	48,32
H	4,16	—	—	—	4,03
N	—	4,48	—	—	4,69
Br	—	—	27,06	—	26,84
	Peso molecolare		300		298

La *o-Br-p-etossifenilsuccinimmide* fatta bollire a ricadere con acido cloridrico concentrato e colla quantità di alcool occorrente a discioglierla, si scompone in acido succinico e nel

Cloridrato dell' o-Br-p-fenetidina

$$C^6H^3 \begin{cases} OC^2H^5O & (1) \\ Br & (2) \\ NH^2 . HCl & (4) \end{cases}$$

il quale si depone dalla soluzione iu lamine splendenti, che presentano un massimo di decomposizione dai 256 ai 257° con colorazione violetta intensa.

Questo cloridrato si può preparare direttamente dalla immide aggiungendo nello stesso pallone in cui è avvenuta la reazione con bromo, alcool ed acido cloridrico, e facendo bollire sino a che tutto si rappiglia in una massa cristallina che si raccoglie alla pompa e si lava con poco acido cloridrico concentrato, quindi si secca nel vuoto sopra acido solforico e calce viva. Il rendimento è teorico. Ricristallizzato dall' acqua bollente si ottiene in lunghi aghi appiattiti, splendenti, leggermente colorati in rosa, ma nelle soluzioni acquose allungate, specialmente a caldo, si dissocia colorandosi. Si può avere incoloro sciogliendolo nell'acqua e precipitando con acido cloridrico concentrato, in cui è poco solubile, e da cui si depone in lunghi aghi od in lamine appena colorate.

Col cloruro ferrico e coll'acqua di cloro dà la reazione violetta dell'indofenolo, con cromato e bicromato potassico, con ferricianuro di potassio, ecc. fornisce sali poco solubili e ben cristallizzati che facilmente si ossidano con eccesso dei precipitanti.

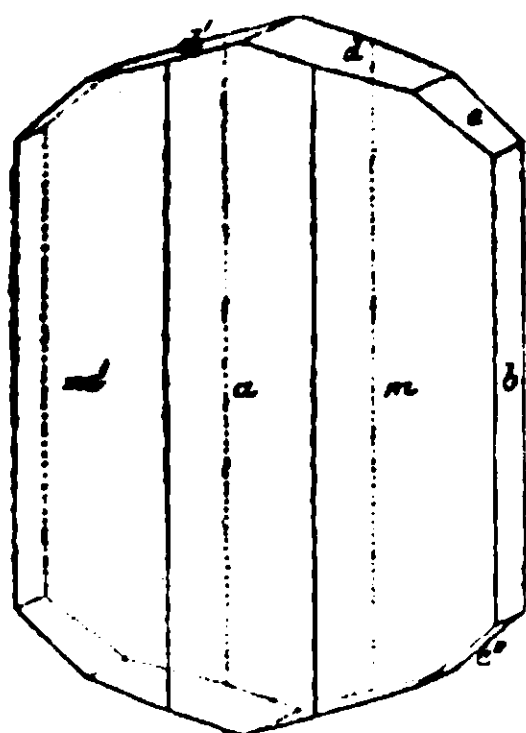
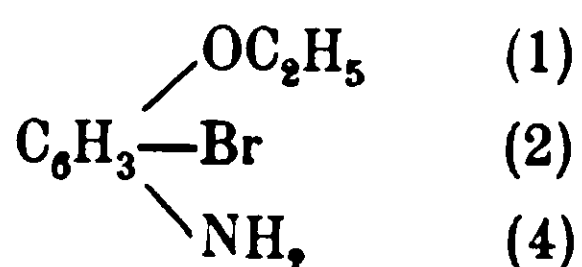
Nell'analisi dette questi risultati:

I. *Combustione.* — Sostanza gr. 0,229; acqua 0,092; CO_2 gr. 0,314.
II. *Determinazione del Cl allo stato di AgCl.* — Sostanza gr. 0,115; AgCl 0,0866; Cl corr. 0,02141.
III. *Determinazione del Cl allo stato di AgCl.* — Sostanza gr. 0,265; AgCl 0,1502; Cl corr. 0,03714.
IV. *Determinazione di azoto col met. di Kieldahl.* — Sostanza gr. 0,2184; H_2SN_4 $\frac{N}{10}$ cc. 8,3; N corr. 0,01162.

Ossia in 100 parti:

	trovato				Calcolato per $C^{12}H^{12}BrNO \cdot HCl$
	I.	II.	III.	IV	
C	37,42	—	—	—	38,01
H	4,46	—	—	—	4,35
Cl	—	13,81	14,0	—	14,05
N	—	—	—	5,32	5,54

o-Br-p-fenitidina.

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$$

50 gr. del precedente cloridrato di o-Br-p-fenetidina sciolti in poca acqua si addizionano colla quantità calcolata di carbonato sodico anidro in polvere (gr. 8). Si sviluppa anidride carbonica e si depone un olio colorato in bruno, che si separa, si lava con acqua tiepida e dopo seccato nel vuoto, in cui solidifica, si distilla a pressione ridotta.

Bolle intorno ai 200° alla pressione di 25^{mm}

ed appena distillata si presenta sotto forma di un olio incoloro, mobile, rifrangente, che toccato con una bacchetta si rapprende in una massa cristallina bianca, che però imbrunisce alla luce o col tempo.

Cristallizzato dall'etere, in cui è molto solubile, si ottiene per lenta evaporazione del solvente all'oscuro, in grosse tavole poco colorate, fusibili dai 47°,2 ai 47°,5 ([1]) (Hodurek 46°) che vennero studiate cristallograficamente dal prof. E. Scacchi coi seguenti risultati:

Sistema rombico:

$$a : b : c = 0{,}7425 : 1 : 0{,}8433$$

$$A = 100, \quad B = 010, \quad m = 210, \quad d = 013, \quad e = 011$$

		calcol.	misurati	n.	limiti
A*m*	100 : 210	20°,22′	20°,21′	3	20°,13′ — 20°,29′
B*m*	010 : 210	—	69 ,38	7	69 ,31 — 69 ,44
B*d*	010 : 013	—	74 ,18	7	74 ,06 — 74 ,23
B*e*	010 : 011	49 ,52	50 ,08	1	—
de	013 : 011	24 ,26	24 ,23	3	24 ,11 — 24 ,33
dm	013 : 210	84 ,36	84 ,31	3	84 ,19 — 84 ,47
em	011 : 210	77 ,02	77 ,10	2	77 ,03 — 77 ,17
dm′	013 : $2\bar{1}0$	95 ,24	95, 19	2	95 ,12 — 95 ,25
dd′	013 : $0\bar{1}3$	31 ,24	31 ,28 $^1/_2$	2	31 ,38 — 31 ,39

Cristalli in forma di corti prismi compressi di colore bianco giallognolo, talvolta bruniccio, poco trasparenti. Alcune facce danno immagini distinte al goniometro, altre le danno in generale meno precise. Sfaldatura perfettissima secondo le facce B ed incompleta secondo la faccia C (001) che non fu riscontrata in nessun cristallo.

([1]) Term. F. Müller Bonn.

Piano degli assi ottici la faccia (001), bisettrice acuta perpendicolare alla faccia A (100) „.

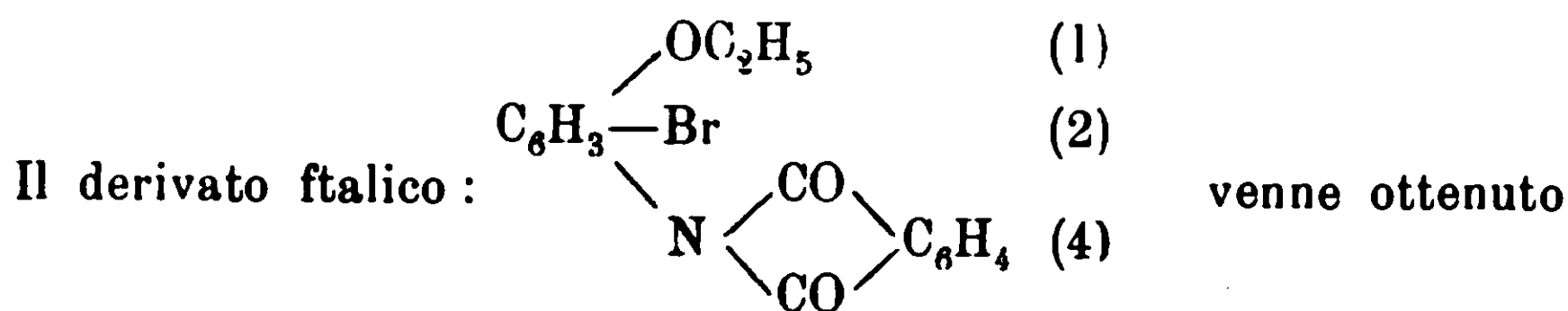
Nell'analisi dette i seguenti risultati:

I. *Combustione.* — Sostanza gr. 0,2374; H_2O gr. 0,120; CO_2 gr. 0,3898.

II. *Determinazione del Br in tubo chiuso ad un estremità con C_2O.* — Sostanza gr. 3578; AgBr gr. 0,31479 corrisp. a gr. 0, 13342 di Br.

Ossia in 100 parti:

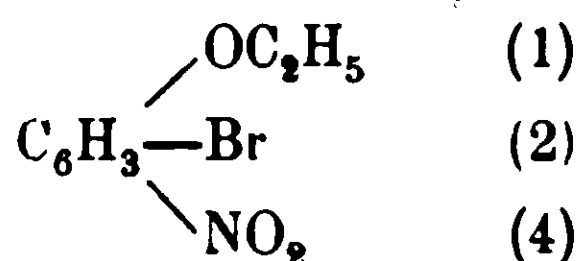
	trovato		calcolato per $C^8H^{10}NB^rO$
	I.	II.	
C	44,78	—	44,44
H	4,77	—	4,62
Br	—	37,28	37,03

Di questa base vennero preparati il bromidrato, il solfato, l'ossalato, ed il derivato succinico che fonde dai 150° ai 151° come il derivato originale.

Il derivato ftalico: $C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ N \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_4 & (4) \end{cases}$ venne ottenuto scaldando la bromofenetidina con un peso equimolecolare di anidride ftalica sino ai 200°. Cristallizza dall'acido acetico in aghi incolori fusibili dai 195° ai 196° e si può anche ottenere direttamente per azione del Br a caldo sulla p-etossifenilftalimide fusibile ai 204° (1).

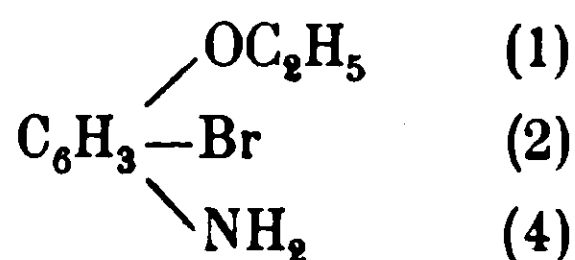
Come ho già detto, non potendo confrontare i caratteri della bromofenetidina ottenuta colla o-Br-fenetidina di Staedel (l. cit.) perchè questo autore la descrive come un liquido non analizzabile, nè essendo ancora comparsa la Nota di Hodurek, che ne fissò la costituzione trasformandola coll'acido nitroso in o-bromofenetol bollente dai 222° ai 226° (Geisler 218°) e questo in o-bromofenetol boll. ai 195°, ho preparata la

(1) Castellaneta, Orosi agosto 1893,

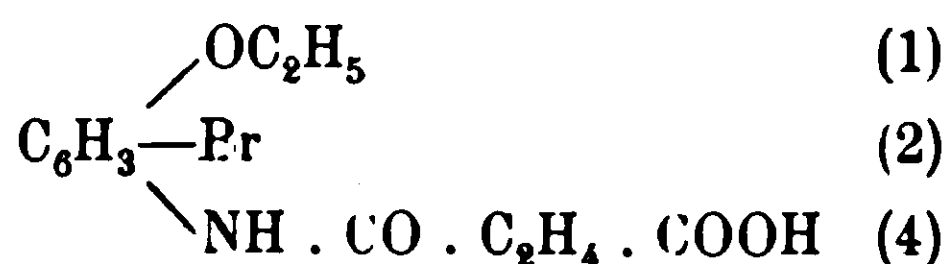
o-Br-p-fenetidina dall'o-Br-p-nitrofenetol.

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

che ottenni dal p-nitrofenetol fus. 56° avuto dalla cortese liberalità della Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning di Höchst a/M. La bromurazione si fa facilmente mescolando il derivato nitrurato con Br (2 mol.) e riscaldando a b. m. sino a che cessa lo sviluppo di HBr. Cristallizzando più volte dall'alcool si ottiene in lunghi prismi aggruppati, assai rifrangenti, fusib. verso i 98°.

Gr. 24 (1 mol.) di questo o-Br-p-nitrofenetol si fanno bollire a ricadere per un paio d'ore con 135 gr. di cloruro stannoso (6 mol.) sciolto in 500 cc. di HCl al 30 % e l'abbondante deposito cristallino di cloruro doppio di stagno e o-Br-fenetidina formatosi, separato colla decantazione dal liquido, si sottopone all'azione dell'idrogeno solforato. Separato il solfuro di stagno e concentrato il filtrato, si ottiene con aggiunta di HCl conc. il cloridrato della o-Br-p-fenetidina in aghi bianchi, che seccati e decomposti nel modo già indicato colla quantità calcolata di carbonato sodico, forniscono la base libera:

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$$

che ha lo stesso punto di fusione (47°,2), forma cristallina e reazioni di quella ottenuta dalla o-Br-p-etossifenilsuccinimmide. A maggior conferma, fusa con acido succinico, fornì questa stessa sostanza con tutti i caratteri e col punto di fusione 150°-151° e coll'anidride ftalica dette il derivato fusibile ai 195°-196°.

Acido o-Br-p-etossifenilsuccinnammico.

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ NH \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot COOH & (4) \end{cases}$$

La o–Br–p–etossifenilsuccinimmide è solubile nella potassa acquosa–alcoolica. La soluzione dà con acido cloridrico un precipitato oleoso che dopo poco tempo si rapprende in una massa cristallina bianca. Ricristallizzata dall'alcool acquoso si presentò in aghi fusibili dai 149° ai 150°, poco solubili in acqua, con cui, a bollore, parzialmente si scompongono; poco solubili nel cloroformio e nell'etere:

Gr. 1,3307 richiedono per essere saturati cc. 41,39 di HNaO $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,16556 di NaOH.

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{13}NaNBrO^{4}$
HNaO %	12,44	12,65

Sale di argento. — Il sale sodico precedentemente venne addizionato colla quantità calcolata di $AgNO_3$. Si depone sotto forma di un precipitato cristallino, voluminoso, che si raccoglie alla pompa, si lava con poca acqua e si secca nel vuoto, all'oscuro.

Nella calcinazione gr. 0,4975 dettero gr. 0,1262 di Ag.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{15}AgNBrO^{4}$
Ag	25,36	25,43

Il D.r C. Gioffredi, professore par. di materia medica di questa Università si sta occupando dell'azione biologica dei derivati descritti; per ora mi riferisce le seguenti conclusioni: Il cloridrato della o–Br–fenetidina è di potere tossico piuttosto alto rispetto alla fenacetina ed alla pirantina. Produce negli animali grande abbassamento di temperatura, paresi e poi paralisi generale progressiva; la morte si determina con un grave colasso per paralisi del respiro e del cuore. Ha un'energica azione sul sangue trasformando l'ossiemoglobina in metaemoglobina.

La o–Br–etossifenilsuccinimmide (Br–pirantina) amministrate per via interna, anche a grandi dosi non ha dato modificazioni funzionali degne di nota probabilmente a cagione della sua insolubilità.

il Gioffredi stà ora studiando il sale sodico dell'acido Br-p-etossifenilsuccinammico (Br pirantina solubile) e ne farà in seguito una pubblicazione a parte.

Napoli, R. Università, Aprile 1897.

Sugli alcaloidi del « Lup. albus » a proposito delle pubblicazioni del prof. E. Schmidt e del dottor S. Davis;

di A. SOLDAINI.

(*Giunta il 4 giugno 1897*).

Ricevuto il materiale da Merck ([1]) stava appunto completando le mie ricerche sugli alcaloidi del *Lup. albus*, per stabilire definitivamente le relazioni di costituzione fra l' alcaloide destrogiro *(D-Lupanina)*, l' inattivo *(l-Lupanina)* ed i loro prodotti di scissione per l' azione del bromo, quando nello Archiv der Pharmazie, B. 235, E. 3 leggo una memoria del Prof. E. Schmidt dal titolo *Uber die Alkaloide der Lupinensamen* nella quale, prendendo a base altri lavori del dottor S. Davis (l. c.) coi titoli *Die Lupanine der weissen Lupine*, *Das Lupanin der blauen Lupine* e *Beitrage zur Kenntnis des Bechts-Lupanins* ricapitola i più importanti risultati pubblicati da diversi investigatori sugli alcaloidi delle diverse varietà di lupini (*L. Angustifolius*, *L. albus*, *L. luteus*, *L. niger*, *L. perennis*). I nuovi lavori nominati confermano molte notizie acquisite da quelli di precedenti investigatori e portano anche un contributo ad una maggiore conoscenza degli alcaloidi dei lupini. Sebbene per quello che si riferisce al *Lup. albus* non possa esser molto grato al prof. Schmidt ed al dottor Davis di avermi preceduto in alcune delle ulteriori ricerche, pur tuttavia mi compiaccio con gli autori inquantochè si acquista così una migliore bibliografia ed un migliore controllo di quelli che avrei voluto fare al termine del lavoro ed anche perchè ormai è stata data la dimo-

([1]) Vedi Orosi, 1894.

strazione sperimentale sulla da me preveduta natura racemica dell'alcaloide inattivo. I cristalli *incolori* e *gialli* assai belli che aveva pure io separato dal solfocianato dell' alcaloide venivano appunto osservati per servire, a suo tempo, per uno studio cristallografico completo, che già cominciato sui tartarati (Orosi, 1894) per l' egregio prof. E. Scacchi [1] sarebbe stato continuato, per accordi già presi, sugli altri composti, dal prof. La Valle dell' Università di Messina.

Nel lavoro del dottor Davis si danno come nuovi dei risultati già da me pubblicati fino dal 1895 [2] in una Nota dal titolo *Sopra i prodotti di scomposizione del composto bromurato dell'alcaloide deliquescente del Lup. albus* nella quale, mentre dava le formolo $C_8H_{15}NO$ e C_7H_9NO pei prodotti di scissione ricavati per l'azione del bromo sull'alcaloide destrogiro, mi riservava lo studio ulteriore della loro costituzione. In presenza della nuova situazione creata dalle pubblicazioni dell'Istituto chimico di Marburg e delle sue riserve, rimanendomi alquanto imbarazzata la via per la continuazione sistematica del lavoro [3], credo opportuno riferire succintamente nuovi risultati già ottenuti. I composti della base $C_8H_{15}NO$, che è levogira, sono i seguenti:

Cloridrato ($C_8H_{15}NO . HCl + aq$). Cristalli molli, alterabili verso 157°, fondono, con decomposizione, 233-235°.

Picrato [$C_8H_{15}NO . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$]. Polvere gialliccia, insolubile in acqua fredda, f. verso 100°. Cristallizza difficilmente.

Cloroplatinato [$(C_8H_{15}NO . HCl)_2 . PtCl_4$]. Chimicamente puro ed anidro f. 202-203°. Insolubile in acqua fredda, cristallizzabile dall'acqua bollente, meglio cloridrica.

Cloroaurato ($C_8H_{15}NO . HCl . AuCl_3$). Polvere gialla f. 170° circa con decomposizione.

Ricristallizzato dall' acqua bollente riduce dell' oro e separa un cloroaurato, con 37,54 °/₀ di Au, non bene cristallizzato. Ulteriori ricerche dimostreranno se il $C_8H_{15}NO$ viene ossidato facilmente per blande ossidazioni o disfatto completamente da quelle energiche. come farebbero ritenere i risultati finora ottenuti: l'ossidazione

[1] Acc. Sc. fic. e med., 1894, Napoli.

[2] Gazzetta chimica ital. XXV.

[3] Orosi 1892 e Arch. d. Ph. 1893.

infatti con l'ossido umido di argento, com'anche col permanganato potassico in soluto acido, porta lo sfacelo della molecola con formazione di ammoniaca, forse pirrolo od un omologo ed un acido non azotato, forse con 4 atomi di carbonio. Confrontando questo risultato con quello ottenuto dall'alcaloide destrogiro $(C_{15}H_{24}N_2O)$, di cui ho studiato sistematicamente l'ossidazione e stabilita la condizione migliore per ricavarne un acido azotato, che può cristallizzarsi dall'etere (sarà analizzato appena ottenuto in quantità sufficiente), risulta che siccome il rendimento di quest'acido è piccolissimo, anche in condizioni svariate, molto probabilmente deriva dal nucleo C_7, su cui appunto proverò l'ossidazione appena ripreparato in quantità sufficiente il composto C_7H_9NO.

L'azione dell'acido cloridrico sul $C_8H_{15}NO$. HBr porta poi, con AgCl, un cloridrato, di cui il cloroplatinato, seccato a 110-115°, ha 29,25 % di Pt, accordandosi perciò con la formula $[(C_8H_{13}NO.HCl)_2 . PtCl_4]$, che semifonde, con decomposizione, verso 214°.

Alcaloide inattivo $(C_{15}H_{24}N_2O)$. Il comportamento di questo alcaloide, *inattivo*, coi diversi agenti impiegati già per l'alcaloide destrogiro, mi portava a ritenere quasi certa la sua natura racemica, che è stata dimostrata da Davis ([1]).

Il cloridrato $(C_{15}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O)$ di questo alcaloide non cristallizza troppo facilmente ed ha un punto di fusione variabile, in dipendenza della sua più o meno completa disseccazione, fra 101-105°, colorandosi verso 130° con perdita di acqua: anidro f. a 250-252° circa. È inattivo: alla stessa concentrazione di 1,3324 a t. 15°, il cloridrato dell'alcaloide destrogiro dette invece +2°,21' osservato in tubo di cm. 20.

Per l'azione dell'acido cloridrico a 140-150°, per due ore in tubo chiuso, ottenni un cloridrato di cui il cloroaurato semifondeva verso 158° e conteneva 34,31 % di Au.

Il comportamento di questo alcaloide col bromo in soluto acetico, nelle precise condizioni in cui fu operato per l'alcaloide destrogiro (Arch. d. Ph.), si confonde con quello di quest'ultimo: il composto tetrabromurato, arancione, lasciato in essiccatore a potassa ed acido solforico, f. a 151-152°, poi bollito con alcole a

([1]) Arch. d. Ph. 1897.

92-95 % dà cristalli bianchi che, seccati, ingialliscono verso 150°, fondendo, con decomposizione, verso 224°.

All'analisi dettero il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}NO . HBr$
C %	43,79	43,24
H „	6,57	7,20
Br „	35,20	36,03

Il cloridrato corrispondente a questo bromidrato dette un cloroplatinato che, seccato a 110-112°, conteneva 28,23 % di Pt (calcolato per $[(C_8H_{15}NO . HCl)_2 . PtCl_4]$ il 28,25 %).

Dalle acque madri del precedente bromidrato ricavai prodotti molto somiglianti a quelli ottenuti dall'alcaloide destrogiro ([1]), ma che per la difficoltà di purificarli, operando su piccola quautità, non vennero ancora analizzati: il cloridrato ricavato col AgCl non volle cristallizzare, nè precipitare col cloruro di platino, ma per evaporazione dette dei cristalli di cloroplatinato, poco solubile in alcole a 99 %.

La dimostrazione che Davis (l. c.) ha dato della natura racemica di questo alcaloide viene anche a conferma dei miei risultati sui prodotti dell'azione del bromo sull'*alcaloide inattivo.* Il risultato di Davis sull'azione dell'acido cloridrico, allo scopo di stabilire la funzione prevalente dell'alcaloide (eterea od alcoolica), merita ulteriore conferma perchè non si accorda coi miei precedenti risultati (Arc. d. Ph.).

La conclusione più importante starà appunto nello stabilire, come mi propongo, le formule di costituzione delle due basi $C_8H_{15}NO$ e C_7H_9NO, al quale intento non lieve contributo porteranno i prodotti di ossidazione, intorno ai quali credo intanto di riferire con riserva, sembrandomi per ora azzardato concludere sui risultati di analisi (già fatte) non sufficientemente sicure. In condizioni diverse, di acidità, di alcalinità, di maggiore o minore diluizione ecc., i prodotti di ossidazione sono assai diversi, ma possono ritenersi dimostrati alcuni fatti, che mi guideranno nelle ulteriori indagini e che qui riassumo:

([1]) Gazz. chim. ital., 1895.

1° In *soluto acido* l'ossidazione dell'alcaloide destrogiro col permanganato potassico. porta, *a freddo*, una base, un acido, CO_2 ed NH_3, mentre *a caldo* porta solamente un acido azotato (f. verso 170° con riserva), CO_2 e NH_3.

2° In *soluto alcalino* l'ossidazione col permanganato potassico porta *a freddo* ed *a caldo* una base ed un acido cristallizzato.

Il rendimento però di questi prodotti di ossidazione fu così piccolo da non permettermi ancora risultati definitivi.

Le conoscenze dunque sulla costituzione degli alcaloidi del *Lup. albus* possono riassumersi fin'ora nel modo seguente:

L'alcaloide destrogiro *(D. lupanina)* ha nella sua molecola due nuclei C_8 e C_7, riuniti con un legame non ancora sufficientemente accertato, che secondo il prof. Schmidt sarebbe molto semplice, un atomo di ossigeno riunendo i due nuclei $C_8H_{14}NO$ e $C_7H_{10}N$, impartendo così *funzione eterea* all'alcaloide. Ciò presuppone che sia giusto il risultato di Davis intorno all' azione dell'acido cloridrico sull'alcaloide che, contrariamente ai miei precedenti risultati (Arc. d. Ph.), non eliminerebbe una molecola di acqua. Ma se invece, come già indicai (l. c.) si elimina, allora sebbene non impossibile l'eliminazione di questa anche da un etere, sembra più probabile debbasi ricercare l'unione in alcuni atomi di carbonio che abbiano anche doppii legami, nei quali avvenga appunto la fissazione del bromo e la successiva scissione per l'alcole diluito.

La base $C_8H_{15}NO$ è probabilmente una base idrogenata che, per ossidazione blanda, darà forse un prodotto interessante, che non resiste ad un' ossidazione energica, alla quale sembra invece più resistente l'altro composto C_7H_9NO (opp. $C_7H_{11}N$ secondo Davis).

Tanto $C_8H_{15}NO$ che C_7H_9NO hanno un ossidrile alcoolico.

Se potrò dimostrare che il C_7H_9NO è più resistente all'ossidazione del $C_8H_{15}NO$ allora l'azoto terziario, già da me dimostrato nell'alcaloide, apparterrà al C_7, che darà l' acido azotato. È interessante il fatto che l'azione dell'acqua regia sull'alcaloide destrogiro porta ad un cloroaurato, che probabilmente ha solo 5 atomi di carbonio.

L'azione fisiologica e terapeutica stando in rapporto con la costituzione chimica meritava di essere studiata ed i risultati delle

ricerche terapeutiche verranno dettagliatamente pubblicati quando il prof. Gabbi, che si riserva lo studio clinico di questi alcaloidi e di alcuni loro derivati, avrà completato le ricerche in corso.

Lo studio terapeutico già fatto dal prof. Gaglio può riassumersi come segue:

" Il cloridrato di *D-lupanina puro* deprime i centri nervosi: alla depressione cerebrale e spinale segue presto quella bulbare che compromette la vita dell' animale.

" Le dosi di gr. 0,22 per chilogrammo di animale sono letali: alle dosi di gr. 0,11 per chilogrammo di animale mostra allora fenomeni di abbattimento accompagnati da diarrea, nausea e vomiti.

" Di questa sostanza si sta studiando le proprietà curative nelle affezioni malariche e contro i vermi intestinali, nelle quali fu data sotto forma di decozione di seme di lupino. Sono pure in corso esperienze in forme morbose dei centri nervosi ".

Verranno pure in seguito comunicate le ricerche che il prof. Terni sta ora facendo sull'azione delle muffe su questi alcaloidi.

M'auguro che finalmente le indagini alla ricerca di qualche applicazione possano al più presto completarsi per mantenere la promessa già da me fatta alla spettabile Casa Merck che gentilmente mi proparò del materiale a questo scopo e col quale mi riprometto di riuscire a conoscese la costituzione delle due basi $C_8H_{15}NO$ e C_7H_9NO.

Messina, Laboratorio Chimico Municipale. Maggio 1897.

Sulla denitrificazione;

di G. AMPOLA ed E. GARINO.

(*Giunta il 15 maggio 1897*).

La profonda ossidazione dei composti organici e minerali azotati che si trovano nel suolo, è stata da parecchi anni argomento di studio indefesso di chimici e batteriologi. Si era tentato di spiegare questo fenomeno, detto nitrificazione, per mezzo di processi chimici semplici, ma per ottenere in tale modo la trasformazione dei composti azotati in acido nitrico, occorrono o temperature elevate, o reazioni energiche, che certamente non intervengono nei fenomeni di ossidazione che si compiono nel terreno.

Dopochè Pasteur ebbe dimostrato quanta parte prendono i microrganismi nella trasformazione della materia, parecchi autori riuscirono a dare le prove sperimentali che la nitrificazione si compie pure per l'azione di germi microscopici che si trovano in tutte le terre vegetali e che lavorano per distruggere le diverse sostanze organiche complesse, formando a spese di quelle azotate dei nitrati, quando siano date condizioni favorevoli di umidità, temperatura, e sia presente l'ossigeno atmosferico.

Winogradski con le sue classiche esperienze riuscì ad isolare gli agenti della nitrificazione, ed a dimostrare che l'azoto ammoniacale viene trasformato in un primo periodo in azoto nitroso e più tardi in azoto nitrico.

Ma se nel terreno esistono microrganismi atti a rendere l'azoto in una forma assimilabile dalle piante, se ne trovano pure altri che lo fanno passare dallo stato combinato allo stato libero.

Nel terreno, nei cumuli di materiali organici azotati (concimi, ecc.) si compie un processo non più di ossidazione dell'azoto, ma di riduzione, tantochè questo è liberato dalle sue combinazioni. Dobbiamo a Wagner importantissime ricerche su questo argomento della denitrificazione. Mettendo questo sperimentatore determinate quantità di feci di cavallo in una data soluzione in acqua comune di nitrato sodico, egli vide che dopo pochi giorni questo andava diminuendo, fino a scomparire del tutto. A quali specie di germi appartenessero gli agenti di questo importantissimo fenomeno di riduzione, Wagner non l'ha stabilito.

Continuando le ricerche di Wagner, Burri e Stutzer isolarono dalle feci di cavallo due specie di bacteri le quali in simbiosi godono della proprietà di ridurre l'acido nitrico fino ad azoto libero. Una di tali specie era il bacterium coli, molto sparso in natura, l'altra specie era rappresentata da un germe nuovo a cui diedero il nome di B. Denitrificans I. Gli stessi autori hanno isolato poi dalla vecchia paglia di un fiasco un altro bacterio, il quale, a differenza dei primi, è capace da solo ridurre i nitrati fino ad azoto libero, ed a questo diedero il nome di B. Denitrificans II.

Come dunque si vede, la riduzione dell'acido nitrico in azoto libero, non è una proprietà riservata ad una sola specie bacterica. Scopo del nostro lavoro fu vedere se il fenomeno della denitrificazione si compiesse oltrechè con le feci di cavallo anche con quelle dei bovini, e se fosse possibile isolare altri germi che non fossero quelli descritti da Burri e Stutzer.

Ripetendo, come fecero Burri e Stutzer, le prove di Wagner, abbiamo messo in bevute di Erlemmeyer, acqua di condottura (acqua Felice), feci di bovino e nitrato sodico nelle proporzioni seguenti:

Acqna	gr.	100
Feci	„	5
$NaNO_3$	„	0,32

Questo miscuglio tenuto in termostato a 30° mostrò dopo 24 ore delle bollicine, le quali, sollevandosi dal fondo, si raccoglievano alla superficie in una schiuma a grandi e piccole bolle, alta più di 2 cm. Questa schiuma, come risulta dalle esperienze di Burri e Stutzer, è l'indice sicuro dell'avvenuta fermentazione nel liquido. Nelle numerosissime prove da noi fatte, abbiamo potuto conoscere sempre che quando non si sollevavano più dal fondo bolle di gas, era completa la distruzione dei nitrati.

Queste esperienze abbiamo ripetuto, ottenendo gli stessi risultati, cioè la riduzione del nitrato, sostituendo all'acqua di condottura (acqua Felice) acqua sterilizzata.

Le prove di Wagner, colle quali noi abbiamo incominciate le nostre esperienze prima di procedere alle operazioni di isolamento,

ci fornirono il mezzo di riconoscere la costante presenza di germi denitrificanti nelle feci dei bovini, giacchè con più di 30 campioni raccolti da animali diversi, abbiamo avuta la distruzione del nitrato, tutte le volte cne ci siamo messi nelle dovute condizioni di esperienza. Veramente, nelle prime prove, fatte al solo scopo di vedere se aveva luogo o no la riduzione dei nitrati, avevamo creduto di poterci dispensare dall'attenerci scrupolosamente alle proporzioni stabilite in :

Acqua	gr.	100
Feci	"	5
$NaNO_3$	"	0,32

limitandoci a fare grossolanamente un miscuglio che portavamo in termostato.

Or bene, in tutti questi casi o non abbiamo avuta fermentazione, o il fenomeno è avvenuto in modo molto irregolare ed incompleto. Quando invece abbiamo fatto rigorosamento i miscugli nelle proporzioni indicate per le prove di Wagner, abbiamo ottenuta la distruzione del nitrato anche colle feci di quei bovini che prima non avevano provocato nessuua fermentazione.

Il gas che sviluppò in queste prove e che raccogliemmo in campanella su acqua bollita, non fu soltanto azoto. Infatti 38 cc. di gas raccolto alla temperatura di 28^0 ed alla pressione di 754,60 si ridussero a 25,8 per eliminazione di anidride carbonica con idrato potassico e rimasero inalterati con pirogallato potassico. La presenza di anidride carbonica fu constatata anche con acqua di barite.

Nei recipienti avevamo cura di saggiare qualitativamente alcuni dei prodotti della fermentazione, nel tempo in cui il fenomeno si compieva e dopo che questo era compiuto. Abbiamo ricercata la presenza dei nitrati con la reazione di E. Kopp. cioè colla solfodifenilamina, quella dei nitriti con la reazione di Griess, con acido solfoanilico e solfato di naftilamina, l' ammoniaca col reattivo di Nessler [1].

In tutte le prove fatte abbiamo sempre trovato i prodotti inter-

[1] Quando le prove con reattivo di Nessler si facevano con tubi contenenti brodo, avevamo cura di non riscaldare in presenza di idrato potassico, poichè questo avrebbe messa in libertà ammoniaca dai composti albuminoidi.

medî della riduzione da acido nitrico in azoto, cioè in acido nitroso ed ammoniaca. In capo ad un mese circa non si trovava più traccia di nitrato nel liquido di Wagner.

Riconosciuto il fenomeno e la sua costanza coll' impiego delle feci dei bovini, abbiamo proceduto all' isolamento dei germi denitrificatori colla scorta dei lavori di Burri e Stutzer. A brodo di cultura di Löffler, abbiamo aggiunto 0,32 $^0/_0$ di nitrato sodico. Una goccia del materiale contenuto nei recipienti che avevano servito per le prove di Wagner, trasportata in brodo, dava luogo dopo 24 ore ad intorbidamento e dopo 2, 3, 4 giorni e più determinava lo sviluppo di gas con fini bolle, che fermandosi alla superficie si ammassavano in una bianca schiuma; quando il fenomeno era nella massima intensità, facevamo un trasporto in altri tubi, i quali a loro volta mostravano gli stessi fenomeni.

Dobbiamo fare osservare che nei primi trasporti, cioè quando nel liquido di cultura avevamo certamente un numero notevole di specie batteriche, il fenomeno della schiuma, non si verificava con molta regolarità, giacchè abbiamo avuto spesso la sua comparsa dopo 4, 6, 8 ed anche dieci giorni.

Di mano in mano che le culture si purificavano coi successivi trasporti, il tempo della comparsa della schiuma si faceva sempre più breve, e siamo giunti ad averla costantemente in 24–30 ore all' 8° o 9° trasporto. Arrivati a questo punto, coll' esame microscopico ci siamo convinti di avere a fare con un germe di cultura pura. Infatti, avendo coltivato un po' di brodo nelle piatte di gelatina nitrata al 0,30 $^0/_0$, allestite secondo il metodo di Koch, abbiamo ottenuto lo sviluppo di colonie tutte del medesimo aspetto. I trasporti fatti da queste colonie in brodo nitrato sono st.ti seguiti dallo sviluppo caratteristico delle bolle di gas alla superficie del liquido.

Colle culture in serie siamo riusciti duuque ad avere per sopravvento lo sviluppo in cultura pura di un germe diverso da quelli descritti da Burri e Stutzer, pel quale proponiamo il nome di *B. Denitrificans agilis.*

Caratteri morfologici. — È un elemento a bastoncino piccolissimo, di μ 1–1,5 di lunghezza e di μ 0,1–0,3 di larghezza. Nelle giovani

culture in brodo si mostra dotato di vivace movimento, dovuto ad 8-10 e più ciglia lunghe, sottili, disposte ai lati ed all'estremità del bastoncino: queste ciglia si rendono evidenti colla colorazione secondo il metodo di Löffler, modificato da Nicolle e Morax.

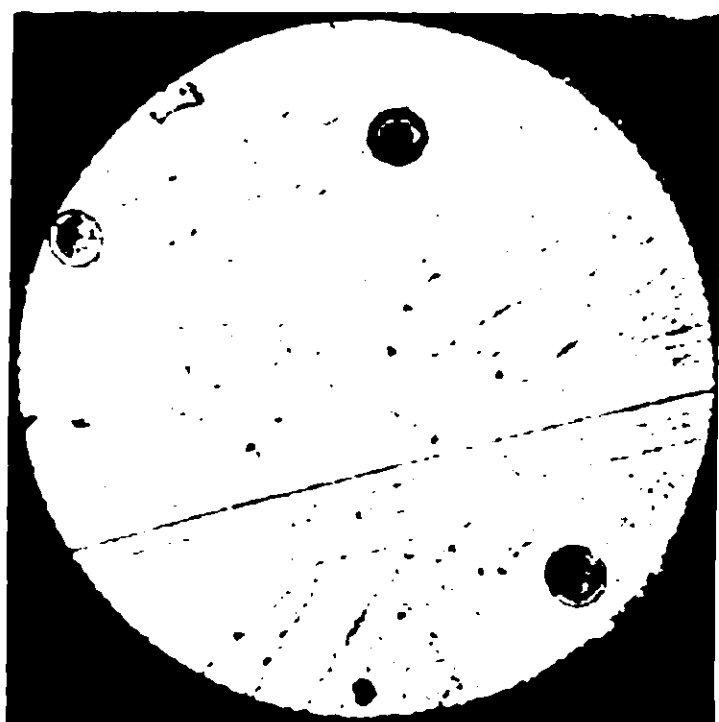



Fig. 1
Colonie in gelatina a piatto in 72 ore di *B. Denitrificans agilis.*

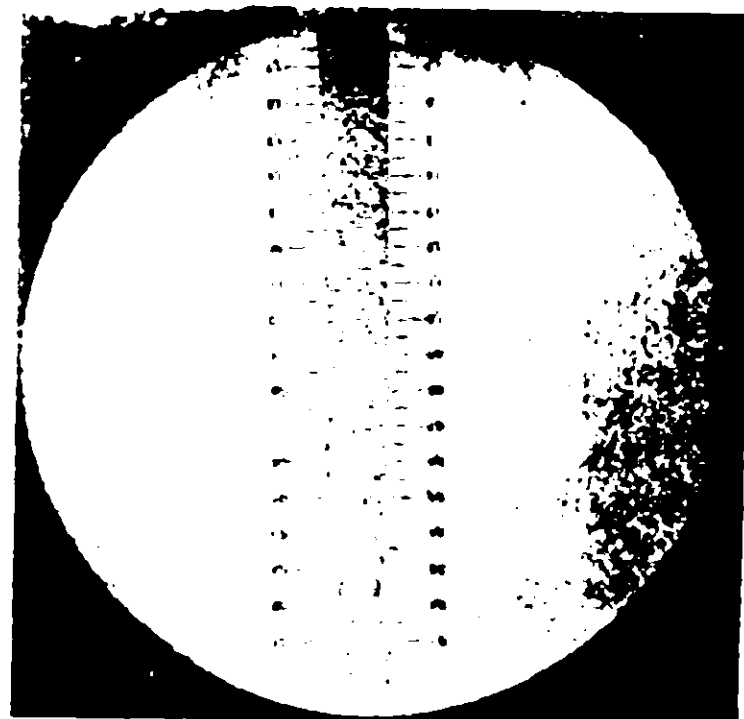



Fig. 2.
Micrometro obbiettivo fotografato nelle stesse condizioni del preparato precedente.

In grazia di questa estrema mobilità che varrebbe da sola a distinguere il germe nostro da quelli isolati da Burri e Stutzer, crediamo di dare a questo batterio il nome di *B. Denitrificans agilis.*

Non mostra alcuna tendenza a formare filamenti, nè siamo riusciti a dimostrarne la sporificazione.

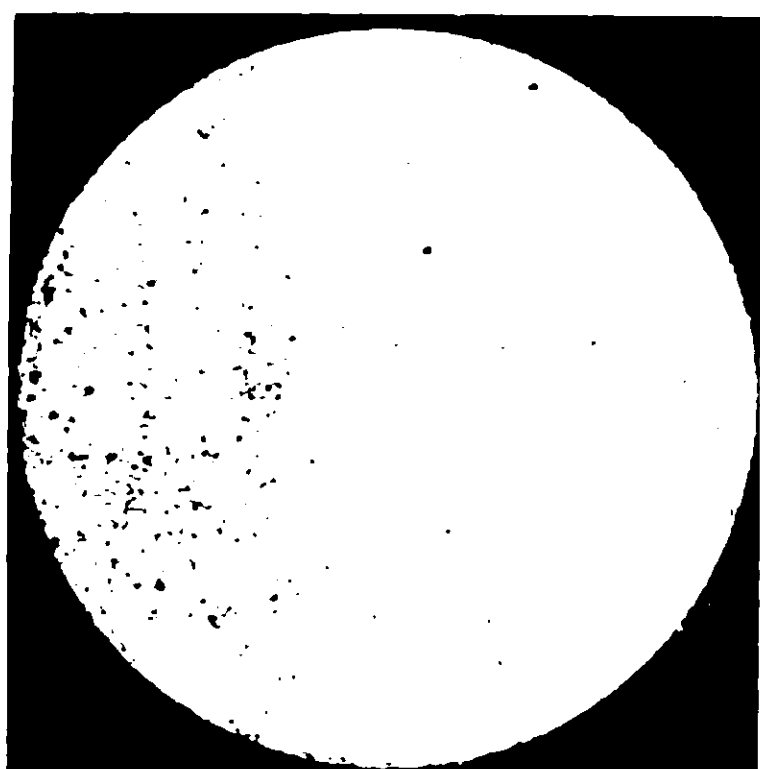



Fig. 3.
Bacilli da una cultura in brodo di 24 ore

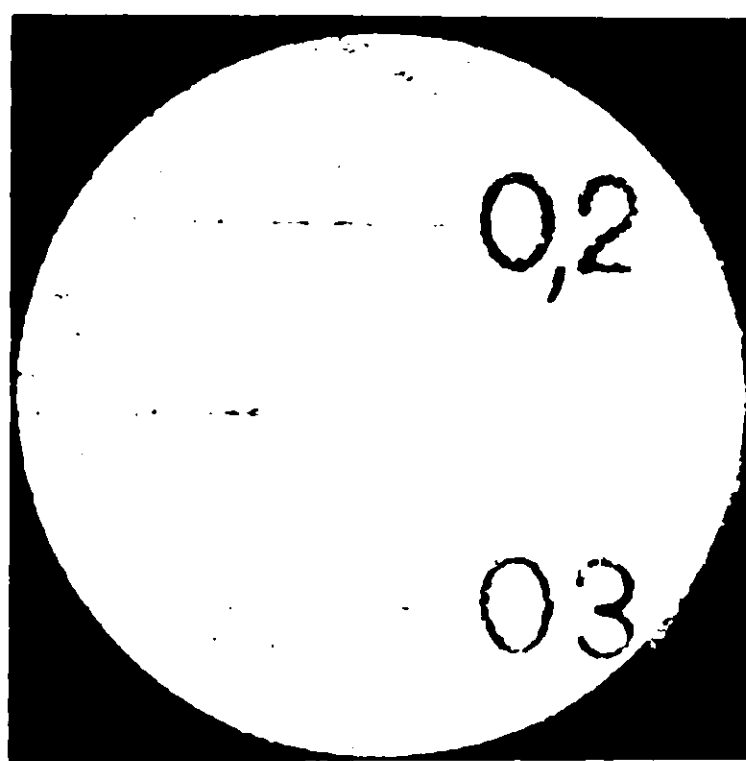



Fig. 4.
Micrometro obbiettivo fotografato nelle stesse condizioni del preparato precedente.

Caratteri di colorazione. — Il bacillo si colora bene col metodo semplice a contatto delle soluzioni idro-alcooliche dei colori basici di anilina. Non conserva tinta di sorta sottoposto al trattamento di Gram.

Caratteri culturali. — È anaerobio facoltativo. Sviluppa a 18-20°, ma l'optimum è a 36°: preferisce i mezzi nutritivi cui venga aggiunto nitrato.

Cultura in gelatina a piatto. — Vi si sviluppa lentamente: dopo 48-72 ore, forma colonie piccole, di μ 150-170 di diametro, a contorno circolare e ben netto, con contenuto finamente granuloso, di color giallo chiaro. Non fluidifica. Se alla gelatina viene addizionato nitrato, alcune colonie si circondano di una bolla di gas.

Cultura per strisciamento in gelatina. — Sviluppo poco abbondante lungo il percorso dell'ago. Non presenta nulla di caratteristico.

Cultura per infissione in gelatina. — Lungo il percorso dell' ago si forma una riga bianca, sottile, meno spiccata nelle parti profonde dell' infissione. Nella gelatina nitrata lo sviluppo è più abbondante: si ha formazione di bolle che la spaccano in varî punti.

Cultura per strisciamento in agar. — Sviluppa lungo il percorso dell'ago in forma di una striscia bianco sporca che va guadagnando in estensione.

Cultura per infissione in agar. — Sviluppo poco abbondante lungo il percorso dell' ago: alla superficie si forma una sottile patina che presto la occupa ed invade tutta. Nell' agar con glucosio al 2 % lo sviluppo ha gli stessi caratteri, ma è più abbondante. Nell'agar nitrato cresce rigogliosamente: si formano nella massa delle bolle ed infine l'agar viene spaccato dal gas.

Cultura in brodo. — Intorbida in primo tempo uniformemente la massa del brodo di Löffler. Dopo alcuni giorni i germi si depositano in forma di una massa filamentosa, biancastra, mentre la parte superiore del liquido ritorna limpida. Nel brodo nitrato lo sviluppo è molto più abbondante e dopo 18-24 ore si ha formazione di schiuma a bolle finissime. La reazione del brodo si mantiene alcalina: non forma indolo.

Cultura su patate. — Sulle patate naturalmente acide, come su quelle alcalinizzate con soluzione al 0,5 % di carbonato sodico si ha sviluppo lentissimo e poco abbondante. Forma una sottile patina di color giallo bruno sporco.

Potere patogeno. — Abbiamo inoculato 1 cc. di cultura in brodo, di 24 ore, sottocute a diversi animali, cioè cavie, conigli, piccioni e topi. Nessuno di essi accennò a disturbi di sorta, tranne le cavie che presentarono un po' di reazione locale che andò poscia man mano dileguandosi.

Caratteri di resistenza. — È molto sensibile al calore : la temperatura di 55° lo uccide in 5 minuti.

Le ricerche di Burri e Stutzer hanno dimostrato che gli alcali e gli acidi esercitano una grande influenza sui germi denitrificanti da essi isolati.

Abbiamo quindi creduto conveniente verificare come si comportasse verso tali sostanze il nostro *B. Denitrificans agilis.* Le prove furono fatte con acido cloridrico, solforico ed ossalico e con carbonato sodico.

A 4 tubi contenenti ciascuno 5 cc. di brodo nitrato, fu aggiunto rispettivamente 1-2-3-4 cc. di soluzione $\frac{N}{20}$ di acido cloridrico. Lo stesso abbiamo praticato con acido solforico ed ossalico, e con carbonato sodico. In nessuno dei tubi il bacillo innestato ha sviluppato.

La sensibilità del *B. Denitrificans I* e del *B. Denitrificans II* constatata da Burri e Stutzer e del *B. Denitrificans agilis*, constatata da noi, verso gli acidi, rendono razionale il concetto che, creato un ambiente favorevole all'attività biologica di questi germi coll'aggiunta di un acido ai concimi, il fenomeno della denitrificazione debba arrestarsi.

Esperienze istituite alla stazione agraria di Hall e riferite dal prof. Grandeau hanno dimostrato che nelle feci addizionate a torba, la quale ha reazione naturalmente acida, la perdita di azoto, la quale è, dopo 5 mesi, del 54-56 % nelle sole feci, è ridotta al 20,11 %.

In rapporto alla torba, per quello che si riferisce al fenomeno della denitrificazione. noi abbiamo intraprese alcune esperienze i cui risultati ci pare utile riferire.

La torba da noi adoperata proveniva dalle torbiere di Codigoro e nell'analisi ci diede i seguenti risultati :

Acqua	20,65 %
Ceneri	10,40 %

Acidità totale (determinata volumetricamente con NaOH $\frac{N}{10}$) 9,84 %; questo grado di acidità supera quello pel quale i denitrificanti noti sono resi incapaci di produrre fermentazione, non solo, ma di sviluppare.

Le prove di Wagner che noi abbiamo fatte con miscele nelle proporzioni di

Acqua	gr.	100
Torba	"	2
$NaNO_3$	"	0,32

ci diedero costantemente risultati negativi, e dopo parecchi mesi abbiamo potuto constatare la presenza di tutto il nitrato aggiunto.

Da queste prove non era lecito concludere che i germi denitrificanti non esistono nella torba, e abbiamo modificato il modo di operare così:

In tubi di brodo Loeffler nitrato portavano coll'ansa di platino una piccola porzione di torba in esame, la quantità essendo molto piccola, non avevamo a temere che l'alcalinità venisse profondamente modificata. I tubi venivano posti in termostato a 30°. Dopo 3 o 4 giorni si osservava nei tubi lo sviluppo delle bolle di gas e la formazione della caratteristica schiuma alla superficie del liquido.

La costanza con la quale abbiamo visto ripetersi il fenomeno nei tubi di brodo, ci indusse a ritenere che la presenza di germi denitrificanti nella torba fosse da ritenersi normale, e che la non avvenuta scomposizione del nitrato nelle prove di Wagner, fosse da attribuirsi all'acidità del mezzo.

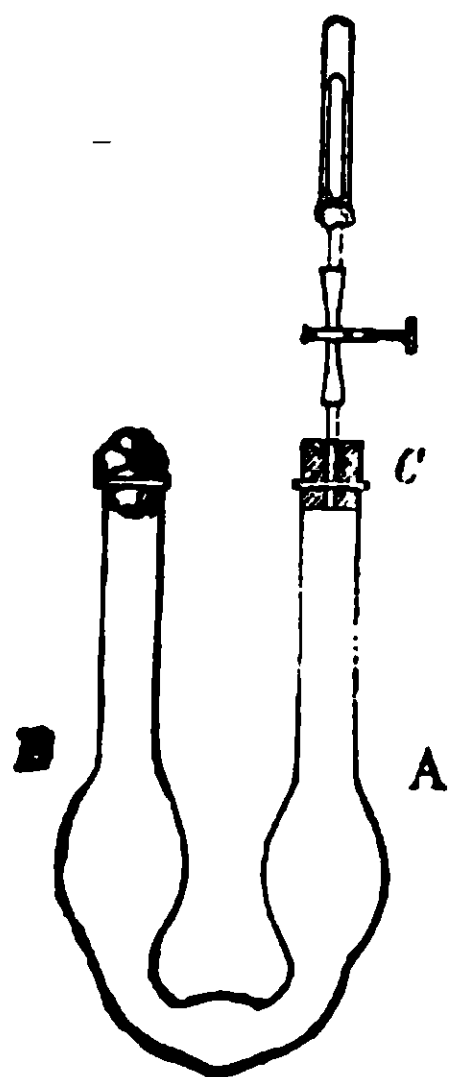
Infatti, operati i miscugli nelle proporzioni sopradette e aggiunta soluzione di carbonato sodico fino ad aversi reazione spiccatamente alcalina alle cartine di tornasole, noi abbiamo constatato la formazione della schiuma e la conseguente distruzione del nitrato nelle prove di Wagner.

I trasporti in brodo nitrati dai tubi già fermentati e dai recipienti per le prove di Wagner, furono seguiti dalla formazione della schiuma e dalla distruzione del nitrato. Colle culture in serie, siamo giunti ad isolare un germe che abbiamo identificato per il *B. Denitrificans agilis*.

Ci pare interessante per la pratica, il rilevare che mentre il nostro bacillo si mostra sensibile agli acidi i quali a dosi minime già impediscono la sua moltiplicazione, si trova vitale nella torba la quale possiede un grado rilevante di acidità.

L'aggiunta della torba ai concimi, sospende senza dubbio il processo di denitrificazione fino a tanto che il grado di acidità che per essa assume il concime è mantenuto. Ma quando questa acidità venga a diminuire, fino a cessare, il che per molteplici cause può avvenire nel terreno concimato, il denificante trova condizioni troppo favorevoli per esplicare la sua attività biologica, perchè la temuta perdita di azoto possa dirsi scongiurata.

Avuto il bacterio in cultura pura, abbiamo voluto constatare chimicamente se il gas che si svolgeva era solamente azoto o se non era mescolato ad anidride carbonica che, come abbiamo accennato, si ottiene quando si studia il processo di denitrificazione con l'intervento delle numerose specie bacteriche che trovansi nelle feci dei bovini.

A questo scopo ci siamo serviti di un apparecchio (v. figura) il quale ci permise di raccogliere il gas sviluppantesi, mettendoci nello stesso tempo al sicuro da ogni possibile inquinamento del contenuto.

In un tubo ad U mettevamo brodo nitrato fino a riempire per $^4/_5$ le due bolle laterali. Sterilizzato l' apparecchio, chiuso alle due estremità da tappi di ovatta, in autoclave a 115^0 per $^1/_2$ ora, applicavamo ad una delle bocche un tappo di gomma C attraversato da un tubo che si continuava sopra in un altro di gomma e poi con altro tubetto di vetro. Su quest' ultimo si applicavà e si teneva in sito con un po' di cotone, una piccola campanella di vetro. Il tappo con le parti annesse veniva sterilizzato in autoclave dentro una grossa provetta.

Infettato il brodo ed applicato il tappo di gomma al posto di quello di cotone all'estremità della branca A,

soffiando aria attraverso il tappo di ovatta della branca B, il liquido veniva spinto nella branca fino a comparire nel tubo protetto dalla campanella. Mediante una morsetta Mohr si chiudeva allora il tubo di gomma e si portava l'apparecchio in termostato a 35-36°. Dopo 18-24 ore si aveva abbondante sviluppo di gas il quale si raccoglieva in A respingendo il livello del liquido. Liberato l'apparecchio dalla campanella, lo mettevamo in comunicazione con un azotometro, nel quale saggiavamo il gas.

In una prova si ottennero cc. 15 di gas che all'analisi risultarono:

cc. 13 di N
cc. 2 di CO_2

alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 758,60.

Venivamo adunque a constatare anche col bacterio in cultura pura sviluppo di anidride carbonica nella proporzione del 15 % circa del gas sviluppato.

In questa Nota preliminare ci limitiamo ad accennare ai principali fatti osservati. È nostro intendimento continuare questo studio, avvalorandolo con analisi quantitative e tentando di spiegare come l'azoto venga liberato dalle sue combinazioni, e specialmente come avvenga l'ultimo stadio della riduzione dell'ammonia in azoto libero.

Al dottor Sclavo, per gli aiuti di cui ci fu largo, porgiamo i nostri migliori ringraziamenti.

Roma, Istituto Chimico.

Condensazioni degli isoossiazoloni con aldeidi ed acetoni;

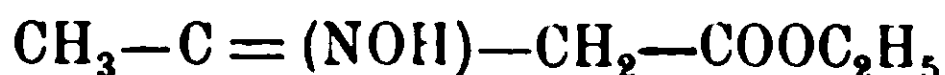
di R. SCHIFF e M. BETTI.

(Giunta il 1 giugno 1897).

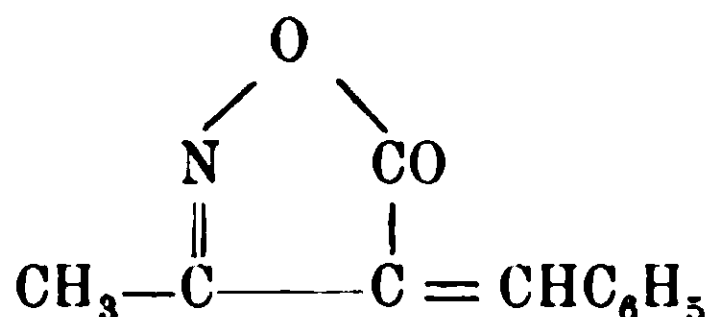
In una nota preliminare uno di noi ([1]) fece vedere che sotto

([1]) Berichte di Berlino XVIII, pag. 2733.

l' influenza dell' acido cloridrico concentrato l' aldeide benzoica si condensa facilmente coll'ossima dell'etere acetacetico

$$CH_3-C=(NOH)-CH_2-COOC_2H_5$$

e mentre si elimina alcool si forma il

Benzilidenmetilisoossiazolon

```
          O
        /   \
       N     CO
       ||    |
CH3—C———C = CHC6H5
```

cristalli giallognoli che con decomposizione fondono a 141°.

L' analisi diede i risultati seguenti :

Calcolato per $C_{11}H_9NO_2$	C %	70,58	H %	4,81
Trovato	C „	70,45	H „	4,97

Per preparare questo composto è inutile isolare l'ossima dell'etere acetacetico e di farvi agire l' aldeide benzoica, come ciò si descrisse nella nota preliminare. Si possono invece ottenere rapidamente tutti i prodotti di condensazione del metilisoossiazolon colle aldeidi aromatiche con un metodo semplicissimo che abbiamo trovato recentemente e che fornisce rendite circa quantitative. Si mescolano in quantità equimolecolari soluzione di cloridrato di idrossilamina, etere acetacetico e anilina, si agita raffreddando finchè il miscuglio sia diventato limpido e omogeneo, si aggiunge un peso molecolare di aldeide benzoica (o di un'altra aldeide aromatica) e finalmente si raddoppia il volume del liquido per aggiunta di acido cloridrico usuale al 20 % circa.

Scaldando il miscuglio a bagno maria, dopo pochi istanti tutto si rapprende in una massa cristallina del prodotto di condensazione cercato. Si continua il riscaldamento fino a sparizione dell' odore dell'aldeide.

Il benzilidenmetilisoossiazolon è solubilissimo nell' alcool e nell'acetone, quasi insolubile nell'acqua, nell'etere e nella benzina.

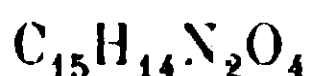
Ha proprietà fortemente acide, si scioglie rapidamente negli alcali,

precipitandone per aggiunta di un acido. Le soluzioni sue negli alcali sono poco stabili. Fu detto nell'accennata nota preliminare che bollendo una simile soluzione si avverte subito l'odore di aldeide benzoica e che continuando nell'ebollizione la sostanza si decompone tutta. Quest'ultima asserzione non è completamente esatta, giacchè la decomposizione con eliminazione di aldeide ha un limite che è raggiunto quando circa la metà dell'aldeide benzoica totale è eliminata.

Si scioglie il bonzilidenmetilisoossiazolon in un forte eccesso (circa 3 pesi mol.) di soda caustica titolata al 4 % circa e si fa bollire lungamente la soluzione a fuoco diretto. Dapprima il liquido s'intorbida ed ingiallisce; poi insieme ai vapori si sprigionano grandi quantità di aldeide benzoica. Quando l'odore di quest'ultima è scomparso e il liquido è tornato limpido, si lascia raffreddare, si aggiunge tanto acido cloridrico titolato da neutralizzare la soda impiegata e si lascia in riposo. Dopo poco tempo si forma un precipitato cristallino voluminoso appena giallognolo che si raccoglie dopo un giorno e si purifica sciogliendolo nell'alcool freddo dal quale si fa cristallizzare per graduale aggiunta di acqua.

Si ottiene così una sostanza cristallina bianco-giallastra pochissimo solubile nell'etere e nella benzina, mediocremente solubile nell'acqua bollente. Punto di fusione 145°.

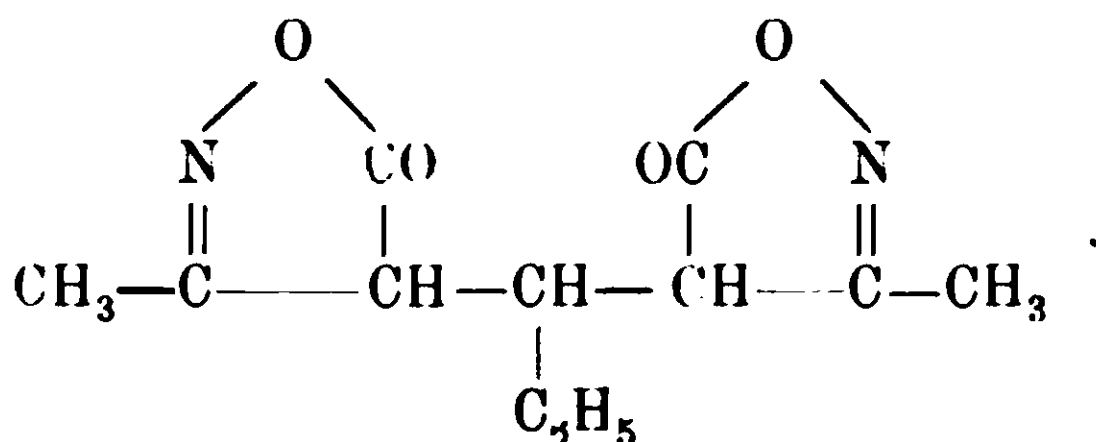
L'analisi le assegna la formola

$$C_{15}H_{14}N_2O_4$$

Calcolato	C %	62,93	—	H %	4,89	—
Trovato	C „	62,92	62,97	H „	5,16	5,24

Senza dubbio essa si è formata dal corpo primitivo secondo questa equazione:

$$2C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_6H_5COH + C_{15}H_{14}N_2O_4$$

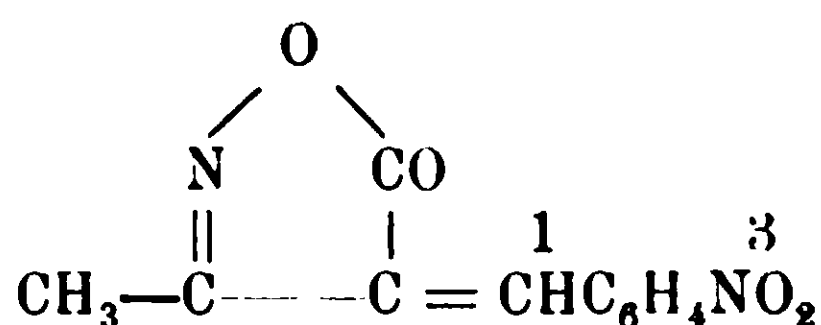
ossia tra due molecole si è eliminata una molecola di aldeide benzoica e la formola di struttura del nuovo corpo dovrà essere

```
        O               O
      /   \           /   \
     N     CO       OC     N
     ||    |         |     ||
CH3—C——————CH—CH——CH———————C—CH3
               |
              C6H5
```

Metanitrobenzalmetilisoossiazolon.

Condensando l' aldeide metanitrobenzoica coll' ossima dell' etere acetacetico nel modo sopra descritto si ottiene una sostanza giallastra, insolubile nell'acqua e assai solubile negli alcool, dei quali quello metilico è il più adatto per la purificazione.

Punto di fusione 148-149°.

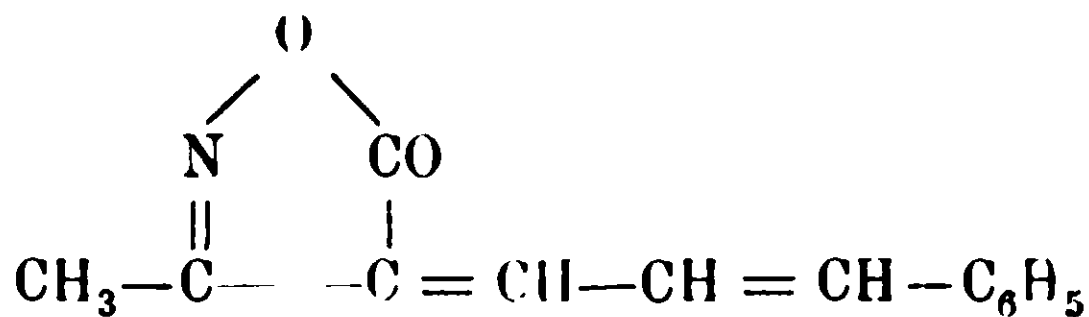
L'analisi conferma la formola

```
         O
        / \
       N   CO
       ||  |    1    3
CH3—C——C = CHC6H4NO2
```

Calcolato per $C_{11}H_8N_2O_4$	C %	56,90	H %	3,44
Trovato	C „	57,55	H „	3,72

Cinnamilidenmetilisoossiazolon.

Il prodotto di condensazione dell'ossima acetacetica coll' aldeide cinnamica è di un colore giallo cromo inteuso, quasi insolubile nei solventi usuali, insolubile nell'etere. Purificato da moltissimo alcool bollente si presenta in aghi dorati splendenti che fondono a 175-176°.

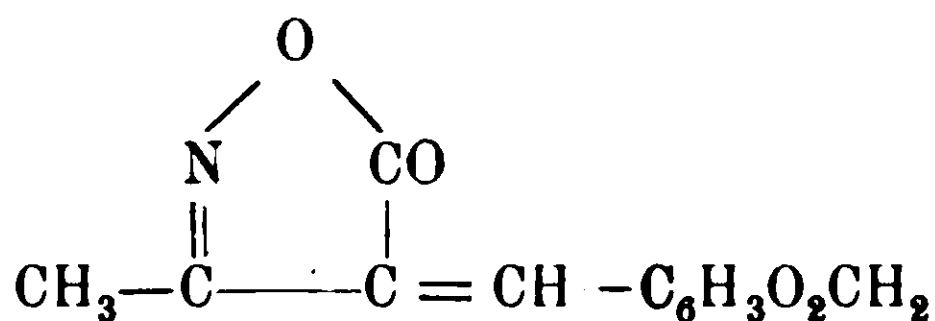
È appena solubile negli alcali caustici freddi, all'ebollizione però si scioglie dando un liquido incoloro mentre si fa sentire fortemente l'odore di aldeide cinnamica libera, segno di idrolisi. Aggiungendo acido cloridrico alla soluzione alcalina incolora ricompare istantaneamente il color giallo intenso, mentre si riprecipita il prodotto primitivo rigenerato

```
         O
        / \
       N   CO
       ||  |
CH3—C——C = CH—CH = CH—C6H5
```

Calcolato per $C_{13}H_{11}NO_2$	C %	73,23	H %	5,16
Trovato	C „	73,47	H „	5,57

Piperonalmetilisoossiazolon.

Questa bellissima sostanza di un giallo canarino acceso, si distingue per la sua quasi insolubilità assoluta in tutti i solventi neutri, solo dall'alcool amilico bollente siamo riesciti ad ottenerne tanto da poterla analizzare. Con questo composto si può osservare molto distintamente la dissociazione idrolitica che subiscono i corpi di questa classe in soluzione alcalina.

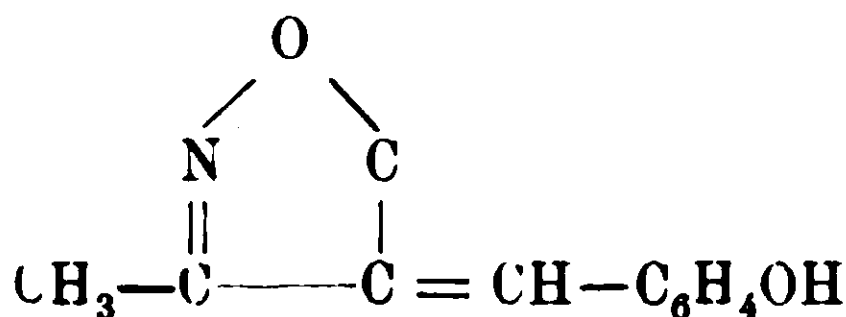
Sciogliendo il piperonalmetilisoossiazolon a caldo nella soda caustica di media concentrazione, il giallo scompare e il liquido incolore ha forte odore di vaniglia dovuto al piperonal libero. Raffreddando la soluzione si depositano aghi incolori di piperonal puro, ma aggiungendo dell'acido cloridrico si ritorna subito ad avere un magma cristallino giallo intenso di sostanza primitiva. L' azolone fonde a 220° e corrisponde alla formola

```
            O
          /   \
         N     CO
         ||    |
  CH3—C——C = CH —C6H3O2CH2
```

Calcolato per $C_{12}H_9NO_4$	C %	62,33	H %	3,90
Trovato	C „	62,50	H „	4,38

Salicilidenmetilisoossiazolon.

Il prodotto di condensazione coll' aldeide salicilica ha proprietà analoghe a quelle dei termini già descritti di questa serie.

È colore giallo ranciato, arrossisce un poco esposto alla luce, cristallizzato più volte dall'alcool, fonde a 174-175°.

```
            O
          /   \
         N     C
         ||    |
  CH3—C——C = CH—C6H4OH
```

Calcolato per $C_{11}H_9NO_3$	C %	65,02	H %	4,43
Trovato	C „	65,03	H „	4,54

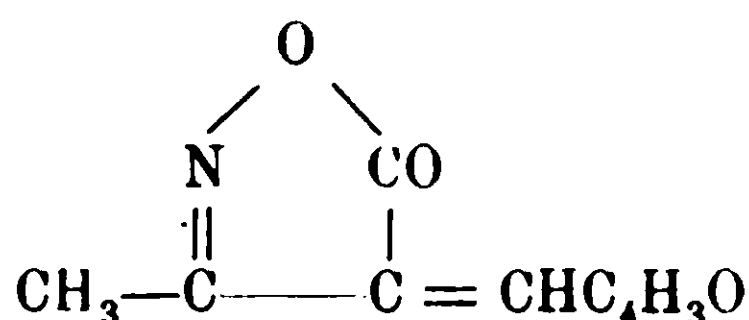
Da quanto precede è dimostrato che la condensabilità del gruppo isoossiazolonica colle aldeidi aromatiche è generale.

Abbiamo voluto provare se questa è una reazione generale di tutte le aldeidi e delle altre sostanze a reazioni o analoghe o spesso simili come gli acetoni e le anidridi di alcuni acidi bicarbossilati, e come primo esempio di un'aldeide non aromatica ma molto analoga a quelle, abbiamo scelto il furfurol.

Furfuralmetilisoossiazolon.

Siccome il furfurol si altera in contatto coll'acido cloridrico, così non abbiamo potuto usare questo come mezzo condensante, ma abbiamo trovato che la reazione si compie bene sebbene con forte colorazione verde scura mescolando il furfurol e l'ossima acetacetica con ugual volume di acido acetico glaciale e scaldando per qualche tempo a bagno maria.

Per aggiunta di acqua precipita una sostanza giallo-verdastra che si lascia cristallizzare dall'alcool diluito. Lunghi aghi splendenti che dovrebbero essere incolori ma che però tirano sempre un po' al verdastro. La sostanza è solubile in tutti i solventi e non è facile a purificarsi Nell'acqua bollente la soluzione è gialla, nell'alcool rossastra con riflessi verdi, nell'etere fluorescente rosso e verde. Punto di fusione 112-113°.

```
              O
            /   \
           N     CO
           ||    |
    CH3—C———C = CHC4H3O
```

Calcolato per $C_9H_7NO_3$	C %	61,00	H %	3,95
Trovato	C „	60,67	H „	4,61

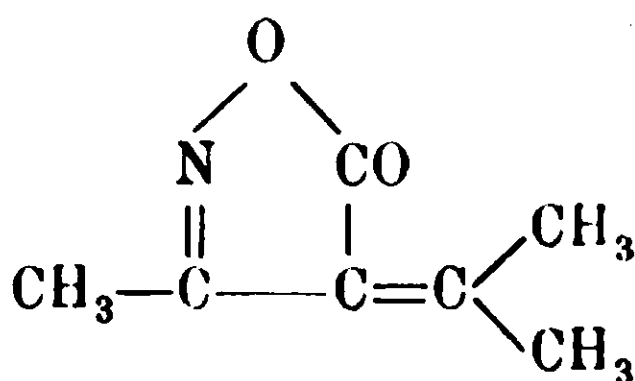
Delle aldeidi della serie grassa fu provata quella acetica e quella valerica, usando l'acido acetico glaciale come mezzo condensante. In tutti due i casi si ottennero prodotti giallo-rossicci non cristallizzabili nell'acqua, nella benzina e nell'etere, solubili nell'alcool ma non ci è stato possibile di ottenerli in istato analizzabile.

L'acetone invece fornisce risultati più favorevoli.

Acetonilmetilisoossiazolon.

Lasciando in riposo un miscuglio equimolecolare di ossima acetacetica e di acetone insieme a un volume uguale di acido cloridrico usuale al 20 % circa, si ottiene un abbondante deposito di cristalli aghiformi lunghissimi di colore bianco rossiccia. Dopo 24 ore circa la reazione è completa. Cristallizzata due volte dallo spirito bollente la sostanza si presenta in fini aghi setacei che fondono a 120-121° senza decomposizione e che esposti alla luce si tingono in rosso.

L'analisi diede risultanti corrispondenti alla formola

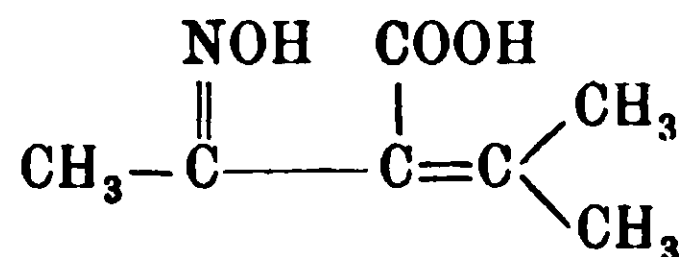
```
         O
        / \
       N   CO
       ||  |    ,CH3
 CH3—C———C=C<
                 `CH3
```

Calcolato per $C_7H_9NO_2$	C %	60,42	H %	6,47
Trovato	C "	60,72	H "	6,65

La sostanza è solubile nell'acqua bollente dando una soluzione gialla. È insolubile, o quasi, nell'etere e nella benzina. Ha proprietà acide, si scioglie a freddo negli alcali e riprecipita cogli acidi. La soluzione nella soda caustica in eccesso è poco stabile, appena scaldata si avverte forte odore di acetone staccatosi per idrolisi.

Non sappiamo se sia mai stata fatta l'osservazione che il gruppo $>C=C<$ proveniente dalla condensazione di una aldeide o di un acetone col metilene contenuto nella molecola di una sostanza a funzione acida (come derivati dell'etere acetacetico, malonico, cianacetico ecc.) è instabile verso le soluzioni alcaline diluite, mentre il gruppo $-N=C<$ proveniente dalla condensazione di un'aldeide o di un acetone col gruppo aminico contenuto in una molecola a funzione basica è instabile verso le soluzioni acide diluite. Diciamo espressamente " diluite " perchè verso acidi concentrati tali composti sono stabilissimi.

Lo studio del sale sodico dell'acetonilmetilisoossiazolone ci ha fornito una osservazione interessante. Questo acido incoloro ha il suo jone intensamente colorato in giallo. Allo stato solido il nucleo è

chiuso e abbiamo solo l'anidride interna dell'acido; ma l'acido idrato libero

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}=C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

esiste certamente, s'intende parzialmente dissociato, nella soluzione acquosa che è gialla e che ha reazione decisamente acida.

Trattando una quantità pesata di sostanza con una soluzione titolata normale di soda caustica, le prime aggiunte danno una soluzione che mano mano ingiallisce.

Quando si è aggiunta una molecola di idrato sodico e si è bene agitato, tutto l'acido si è sciolto, il colore si è fatto giallo intenso ranciato e la colorazione è al suo massimo.

Continuando ad aggiungere soda il colore impallidisce e con un grande eccesso di alcali il liquido diventa mcoloro affatto.

Aggiungendo ora acido cloridrico titolato si riosservano gli stessi fenomeni ma in senso inverso.

È chiaro che nella soluzione neutra diluita del sale ove non vi sono altri joni comuni, la dissociazione elettrolitica è al suo massimo e si vede distintamente il colore dell'jone, aggiungendo eccesso di alcali, ossia introducendo nuovi joni Na e OH la dissociazione torna indietro fino a diventare quasi nulla e il liquido si scolora.

L'acetonilmetilisoossiazolone può formare sali con molti metalli. Si ottengono questi sali aggiungendo soluzioni di sali neutri dei vari elementi a una soluzione neutra del sale sodico:

Acetato di rame: colorazione bruna, debole precipitato.

Cloruro di bario: precipitato bianco.

Nitrato di argento: precipitato giallo sporco.

Cloruro mercurico: voluminoso deposito bianco.

Acetato di piombo: deposito bianco.

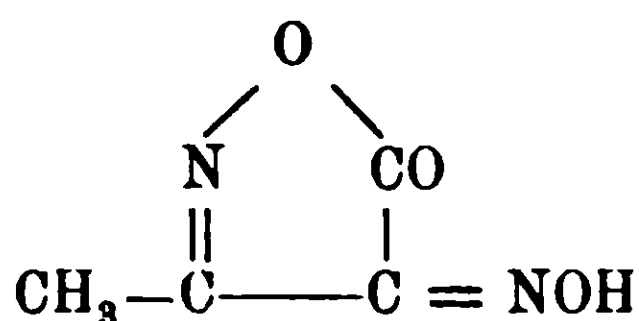
Cloruro ferrico: colorazione e deposito bruno.

Tutti questi sali sono poco stabili e difficili a purificare bastantemente.

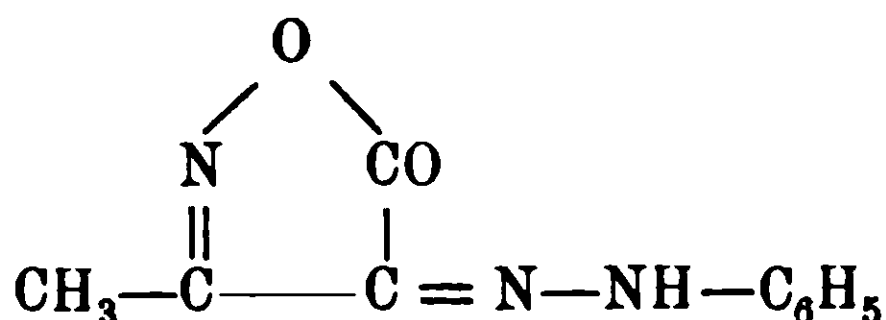
Azione dell'acido nitroso. — La soluzione diluita del sale sodico dell'acetonilcomposto mescolata con quantità equimolecolare di ni-

trito sodico in soluzione allungata viene raffreddata e addizionata di due equivalenti di acido cloridrico diluito. Si forma lentamente un deposito giallo canarino di minutissimi cristalli.

La sostanza è insolubile nell'acqua anche bollente, poco solubile nell'etere e più nell'alcool, dal quale si ottiene in cristalli che a 173-175° si decompongono violentemente. Si scioglie in verde nell'idrato sodico e riprecipita cogli acidi. Non fu possibile analizzare questo corpo. Durante la combustione si decompone violentemente quasi con esplosione; però la presenza di molto acetone sciolto nel liquido, nel quale il prodotto si era formato, fa supporre, che il resto dell'acido nitroso si sia sostituito al gruppo dell'acetone e che si sia formato un isonitrosoisoossiazolone, forse corrispondente alla formola

```
          O
        /   \
       N     CO
       ||    |
CH3—C———C = NOH
```

La reazione seguente viene in appoggio di questa supposizione.

Azione dei diazosali. — Un peso molecolare di acetonilmetilisoossiazolone si scioglie in un peso molecolare di idrato sodico titolato diluitissimo (al 2 $^0/_0$ circa) e a questa soluzione gialla se ne aggiunge un'altra neutra di un peso molecolare di cloruro di diazobenzina. Mentre si fa subito sentire un forte odore di acetone, si forma un precipitato cristallino giallo rosso che si deposita lentamente. Questa sostanza è solubile nell'alcool e nella benzina bollenti, meglio ancora nell'alcool amilico dal quale fu ricristallizzata. Cristalli laminari rossi che con decomposizione fondono a 192° e non sono altro che il fenilidrazone del metilisoossiazolone, descritto per la prima volta da Knorr e Reuter (1), poi da uno di noi (2) e corrispondente alla formola

```
          O
        /   \
       N     CO
       ||    |
CH3—C———C = N—NH—C6H5
```

(1) Berichte di Berlino, XXVIII, p. 1174.

(2) Berichte di Berlino, XXVIII, p. 2732.

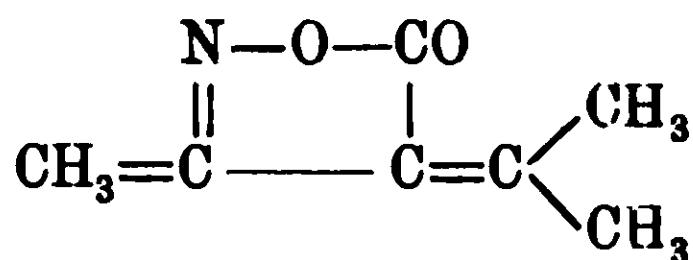
Calcolato per $C_{10}H_9N_3O_2$	C %	59,11	H %	4,43
Trovato	C „	59,50	H „	4,64

L'acetone è dunque stato eliminato ed è stato sostituito dal gruppo fenilidrazonico.

Ossima dell' etere acetacetico ed etere acetacetico.

Analogamente alla condensazione coll' acetone si volle studiare anche l'azione degli acidi chetonici sull'ossima acetacetica. Fu scelto l'etere acetacetico. La condensazione fatta nel solito modo in presenza di acido cloridrico avviene molto lentamente e si osserva un debole ma continuato sviluppo gassoso.

Il prodotto cristallino ottenuto, purificato, fondeva dapprima a 102°, ma la sua rassomiglianza col composto acetonilico ora descritto e la sua composizione (C % 59,3, H % 6,32) erano sospette e difatti con una lunga serie di cristallizzazioni potemmo alzarne il punto di fusione fino a 120°, e anche l' analisi confermò che si trattava dell' acetonilcomposto già descritto, dovuto all' acetone proveniente dalla decomposizione dell'etere acetacetico con svolgimento di anidride carbonica

```
         N—O—CO
         ||    |    /CH3
CH3=C ——— C=C<
                \CH3
```

Calcolato per $C_7H_9NO_2$	C %	60,42	H %	6,47
Trovato	C „	60,10	H „	6,31

Pisa, Maggio 1897.

Nuove ricerche
sulle isomerie dei prodotti di ossidazione degli idrazoni;

di GAETANO MINUNNI.

Dalla scoperta dei fenomeni d'isomeria che presentano le aldossime e le chetossime, parecchi chimici furono indotti a sottoporre

ad uno studio accurato i prodotti di condensazione dei composti carbonilici con le idrazine aromatiche, allo scopo di pervenire, anche in questa classe di corpi, a sostanze isomeriche, la cui esistenza offriva, ed offre ancora oggi, dal punto di vista teorico, un certo interesse (1). Le ricerche eseguite finora in questo senso hanno però dimostrato, che negli idrazoni la tendenza ad isomerizzarsi non è così spiccata come nella maggior parte dei composti ossimici. Soltanto di qualche chetone aromatico si è riusciti finora ad ottenere idrazoni isomeri; ed anche nel gruppo dei numerosi prodotti di condensazione delle aldeidi con le idrazine non si conosce che qualche raro caso d'isomeria non ancora ben definito (2), mentre, come è noto, le aldossime aromatiche si trasformano con particolare facilità in composti isomeri.

A prima vista sembrerebbe dunque, come se la sostituzione del gruppo ossimico (= NOH) col residuo idrazinico (=N.NH.C_6H_5) rendesse, in generale, i derivati dei chetoni e delle aldeidi refrattarii alle trasformazioni isomeriche. Le ricerche sui prodotti di ossidazione degli aldeidrazoni, che negli ultimi due anni sono state eseguite da me in questo laboratorio, hanno però dimostrato chiaramente, che l'influenza che il gruppo idrazonico esercita sui fenomeni d'isomeria, non è essenziale.

In una memoria (3) pubblicata l'anno scorso dimostrai, come il benzalfenilidrazone fornisca per l'azione degli ossidanti due prodotti isomeri, uno dei quali è capace di trasformarsi nell'altro in virtù di una trasposizione molecolare.

Questi fatti non sono rimasti isolati. Dalle nuove esperienze, che su questa classe di corpi sono state istituite di recente, e che io descriverò in parte nella presente memoria, in parte in pubblicazioni successive, risulta oramai in modo evidente, che se, in generale, la tendenza ad isomerizzarsi fa difetto agli aldeidrazoni, essa esiste invece, ed in grado davvero sorprendente, nei loro prodotti di ossidazione. In base ai nuovi fatti si può fin da ora

(1) Mi sia permesso di ricordare, che anche io questo laboratorio furono istituite, parecchi anni or sono, delle esperienze dirette ad ottenere idrazoni isomeri. Vedi i lavori pubblicati da me insieme ai dottori L. Caberti, G. Corselii e G. Ortoleva in questa Gazzetta, voi. XXI, I, 186; vol. XXII, II, 189 e 183.

(2) Berichte **27**, II, 2288; **29**, I, 795; Monatshefte für Chemie, **24**, 886.

(3) Gazz. chim. ital., vol. XXVI, I, 441.

affermare, che, per quanto riguarda la capacità di trasformarsi in composti isomeri, esiste una grande analogia fra i prodotti di ossidazione degli aldeidrazoni aromatici ed i composti ossimici.

I due prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone, cioè il dibenzaldifenilidrotetrazone, che io ottenni per la prima volta ([1]) alcuni anni or sono, ed il deidrobenzalfenilidrazone, come venne chiamato il nuovo isomero, offrono interesse non solamente per l'isomeria che presentano, ma anche per il loro comportamento chimico. Il dibenzaldifenilidrotetrazone per azione del calore si trasforma nel suo isomero, e, pur non contenendo idrogeno immidico, reagisce con grande facilità col cloruro di benzoile, fornendo diversi prodotti secondo le condizioni dell'esperienza. Alla temperatura di ebullizione di un bagno salato fornisce come prodotto principale una sostanza non ossigenata dalla formola

$$(C_{14}H_{10}N)_x$$

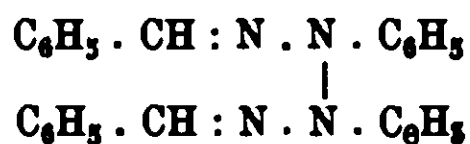
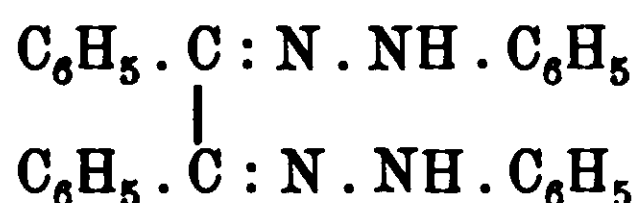
fusibile a 211-213°, che si forma anche, come fu da me dimostrato,

([1]) Nell'eccellente Trattato di Chimica Organica di V. Meyer e P. Jacobson si accenna ripetutamente all'ossidazione del benzalfenilidrazone, ansi gli idrotetrazoni sone trattati in un capitole speciale insieme ai tetrazoni di E. Fischer, ai derivati del buzilene di Curtius ed ai bis-diazoamidocomposti. In qualche punto le citazioni di Meyer e Jacobson sono però incomplete. Così al capitolo sulle proprietà generali degli idrazoni (Zweiter Band, zweite Abtheilung, 1896, pag. 324) non si fa menzione della reazione che condusse alla scoperta degli idrotetrazoni, cioè all'ossidazione del benzalfenilidrazone mediante l'ossido giallo di mercurio. All'impiego di questo ossidante non si accenna nemmeno dove si parla in modo speciale del benzalfenilidrazone. A proposito del dibenzaldifenilidrotetrazone (l. c. pag. 514) non è poi menzionato l'importante fatto, che questa sostanza, fondendo, si trasforma in un nuovo isomero fusibile a 198-200°, il quale, come fu da me dimostrato, può essere anche ottenuto direttamente dal benzalfenilidrazone per ossidazione con ossido giallo di mercurio o con nitrito di amile.

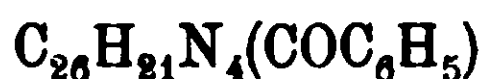
Al capitolo sui composti, le cui molecole contengono una catena di quattro fino a cinque atomi di azoto (l. c., pag. 849), gli autori attribuiscono la scoperta degli idrotetrazoni anche a v. Pechmann. Data l'importanza che va acquistando questa nuova classe di corpi col progredire degli studii, mi permetto far rilevare, che la nota di v. Pechmann sull'azione del nitrito di amile sul benzalfenilidrazone (Berichte ecc. **26**, 1045) fu pubblicata molti mesi dopo il mio lavoro " Sull'α-benzilfenilidrazina e sull'ossidazione degli idrazoni " (Gazz. chim. ital., voi. XXII, II, 217), nel quale non solamente descrissi un metodo di preparazione del dibenzaldifenilidrotetrazone, ma presi anche in considerazione per questo composto la formola di struttura:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

per azione del cloruro di benzoile sul β-osazone del benzile

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\, | \\ C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

fusibile a 225°.

Alla sua volta il deidrobenzalfenilidrazone fornisce per trattamento con cloruro di benzoile a 100° insieme a molta resina una piccola quantità della sostanza fusibile a 211–213°, a 95° invece con buon rendimento un prodotto fusibile a 173°, che allora non potè essere analizzato per mancanza di materiale. Fu inoltre osservato, che quest' ultima sostanza per azione dell' alcool bollente si trasforma in un nuovo prodotto fusibile a 186°, che all' analisi diede numeri corrispondenti alla formola

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$$

di un derivato monobenzoilico del deidrobenzalfenilidrazone.

Non mancai di sottoporre ad un esame accurato il comportamento dei due isomeri col cloruro di benzoile. Le nuove esperienze hanno dato anch'esse risultati interessanti, che mi permetterò di comunicare quanto prima. Contemporaneamente a questo studio analitico sul dibenzaldifenilidrotetrazone e sul deidrobenzalfenilidrazone vennero eseguite delle ricerche allo scopo di chiarire il comportamento di altri idrazoni aromatici all' ossidazione. Queste ricerche formano l'oggetto della presente memoria.

Era di grande importanza stabilire, se i prodotti di ossidazione degli aldeidrazoni aromatici presentassero in modo generale il fenomeno d'isomeria dei corrispondenti derivati dell'aldeide benzoica. Ora le esperienze istituite in questo senso non solamente diedero a questa questione una risposta affermativa, ma condussero anche alla scoperta di un nuovo fenomeno d' isomeria, il quale complica, è vero, il problema della costituzione chimica dei prodotti di ossidazione, ma in compenso rende gli studii su questo campo ancor più interessanti.

Sottoposi all'ossidazione i fenilidrazoni di altre quattro aldeidi, cioè dell'aldeide m–nitrobenzoica, dell'aldeide anisica, del cuminolo e del furfurolo, operando in soluzione eterea ed impiegando sempre

come ossidante il nitrito di amile per le ragioni già esposte nella memoria pubblicata l' anno scorso. Ognuno dei quattro idrazoni studiati fornì direttamente due prodotti di ossidazione isomeri aventi composizione analoga a quella dei corrispondenti derivati del benzalfenilidrazone. Studiai anche l'azione del calore sui quattro idrotetrazoni ottenuti, e constatai, che, ad eccezione del difurfuraldifenilidrotetrazone, il quale per l' azione del calore si resinifica totalmente, tutti i nuovi idrotetrazoni si trasformano alla temperatura di fusione in prodotti isomeri, analogamente a quanto avviene col dibenzaldifenilidrotetrazone. Questa trasformazione isomerica per azione del calore può essere dunque considerata come una proprietà generale degli idrotetrazoni.

Ma i prodotti che risultano da questa trasposizione molecolare sono talvolta differenti dai composti isomeri che si ottengono direttamente nell'ossidazione degli idrazoni insieme agli idrotetrazoni; di modo che in questi casi *si conoscono di uno stesso idrazone tre prodotti di ossidazione isomeri.*

Come ho dimostrato l'anno scorso, il composto che si forma insieme al dibenzaldifenilidrotetrazone nell'ossidazione del benzalfenilidrazone, cioè il deidrobenzalfenilidrazone, è identico alla sostanza che si ottiene dall' idrotetrazone per azione del calore. Lo stesso avviene, come sarà dimostrato nella parte sperimentale di questo lavoro, per l' idrazone dell' aldeide anisica; il dianisaldifenilidrotetrazone, per azione del calore si trasforma in un composto isomero, il deidroanisalfenilidrazone, che è perfettamente identico alla sostanza formatasi insieme all'idrotetrazone nell'ossidazione dell'idrazone. Dagli idrazoni delle aldeidi benzoica ed anisica si ottengono dunque per queste vie due soli prodotti di ossidazione isomeri. Invece l'idrotetrazone che deriva dall' aldeide m-nitrobenzoica, si trasforma alla temperatura di fusione in un prodotto isomero che è diverso dall'altro isomero ottenuto insieme all'idrotetrazone nell' ossidazione del m-nitrobenzalfenilidrazone con nitrito di amile; lo stesso caso si verifica per l' idrotetrazone derivante dal cuminolo.

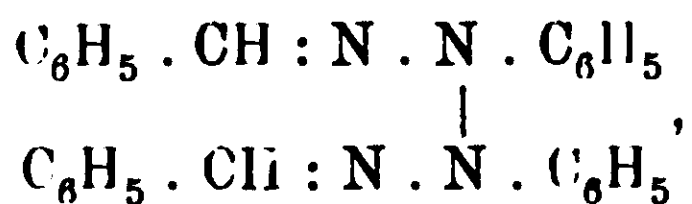
Per ossidazione e per trasposizione molecolare degli idrotetrazoni si può quindi pervenire a tre prodotti di ossidazione isomeri del m-nitrobenzalfenilidrazone e del cuminalfenilidrazone.

In un prossimo lavoro dimostrerò, come anche il dibenzaldife-

nilidrotetrazone sia in grado di trasformarsi in un composto isomero che è diverso dal deidrobenzalfenilidrazone, ma che non sembra appartenere alla classe degli isodeidrofenilidrazoni.

Della costituzione chimica dei prodotti di ossidazione tratterò in una prossima nota, in cui verranno descritte le nuove esperienze sul deidrobenzalfenilidrazone.

È naturale, che una nomenclatura razionale per i prodotti di ossidazione potrà essere stabilita soltanto dopo che la loro struttura sarà definitivamente chiarita. Quando del benzalfenilidrazone non si conosceva che un solo prodotto di ossidazione, cioè il composto fusibile a 180°, fu attribuita a quest' ultimo tanto da me quanto dal v. Pechmann la formola di costituzione

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array},$$

che è certamente la più semplice e la più logica; in base a questa formola fu dato alla sostanza gialla il nome di dibenzaldifenilidrotetrazone. Ma oggi, dopo la scoperta delle isomerie che presentano i prodotti di ossidazione, non si può, senz'altro, rappresentare con la formola suesposta la costituzione della sostanza gialla fusibile a 180°, perchè in base alle conoscenze attuali questa formola potrebbe essere attribuita con eguale diritto al deidrobenzalfenilidrazone. Per questo motivo ho creduto opportuno astenermi per ora dall'attribuire formole di struttura ai composti che verranno descritti nella parte sperimentale di questa memoria, e solamente per evitare confusione ho continuato a chiamare *difenilidrotetrazoni* i prodotti di ossidazione che hanno proprietà analoghe a quelle del derivato del benzalfenilidrazone fusibile a 180°, che cioè cristallizzano in aghi gialli, sono fra gli isomeri i meno solubili in benzolo, si sciolgono nell' acido solforico concentrato con colorazione azzurra e si trasformano per azione del calore in isomeri.

Per gli altri prodotti che si formano insieme agli idrotetrazoni nell'ossidazione degli idrazoni, ho conservato il nome generale di *deidrofenilidrazoni*, che indica chiaramente la loro origine. Queste sostanze sono più solubili degli idrotetrazoni nei solventi ordinarî e particolarmente nel benzolo; esse si presentano ordinariamente sotto forma di aghi bianchi che facilmente imbruniscono a contatto

dell'aria e della luce; alcune di esse danno anche la colorazione azzurra con acido solforico. Ho dato infine il nome di *isodeidrofenilidrazoni* a quei composti che si ottengono dagli idrotetrazoni per azione del calore o di altri agenti chimici in virtù di una trasposizione molecolare, e che risultano diversi dagli isomeri che insieme agli idrotetrazoni si formano direttamente nell'ossidazione degli idrazoni.

Come si vede, gli studî sui prodotti di ossidazioue degli idrazoni hanno aperto alla ricerca un campo vasto ed interessante. Finora i prodotti di condensazione delle aldeidi con le idrazine avevano interessato il chimico quasi esclusivamente dal punto di vista analitico, essendo, come è noto, la formazione degli idrazoni una delle reazioni più caratteristiche e più sicure per constatare la presenza del gruppo aldeidico in un composto. Ma come materiali per la sintesi organica gli aldeidrazoni, pur essendo fra le sostanze più accessibili, erano stati finora ben poco utilizzati. Di essi merita di essere ricordata in proposito solamente la trasformazione in amine primarie per azione dell' idrogeno nascente ed in derivati dell'indolo per eliminazione di ammoniaca.

Le ricerche sui loro prodotti di ossidazione, come quelle eseguite in questi ultimi anni sui composti ossimici, non solo ci condurranno alla scoperta di sostanze interessanti, ma allargheranno anche sensibilmente le nostre conoscenze sui fenomeni d' isomeria dei composti azotati e sulle trasposizioni molecolari. I nuovi prodotti di ossidazione descritti in questo lavoro saranno ulteriormente studiati. Anzittuto trattasi di raccogliere il maggior numero possibile di fatti allo scopo di chiarire la loro costituzione. Sfortunatamente la poca solubilità della maggior parte delle sostanze finora preparate non mi ha permesso di eseguire determinazioni sistematiche del loro peso molecolare col metodo crioscopico; dovrò quindi ricorrere ad esperienze ebullioscopiche, che non ho potuto finora eseguire per ragioni indipendenti dalla mia volontà. Non mancherò di sottoporre all'ossidazione altri aldeidrazoni aromatici allo scopo di illustrare con nuovi fatti l'influenza che i sostituenti esercitano sui fenomeni d' isomeria dei prodotti di ossidazione. Sarà inoltre argomento di studio la questione, se anche gli idrazoni delle aldeidi alifatiche e dei chetoni siano capaci di fornire prodotti di ossidazione, e se questi si comportino come i derivati delle aldeidi aromatiche.

Descrizione delle esperienze.

I. *Ossidazione del m-nitrobenzalfenilidrazone.*

Si sospendono 38 gr. di m-nitrobenzalfenilidrazone in circa 600 cc. di etere anidro, si aggiungono 38 gr. di nitrito di amile, e si riscalda il tutto a b. m. in un pallone munito di refrigerante ascendente. Pochi minuti dopo che la massa entra in ebullizione, e prima ancora che l'idrazone si sciolga completamente, si separa una sostanza gialla aghiforme che dopo un' ora circa di riscaldamento si scioglie completamente insieme all'idrazone ancora inalterato. La soluzione limpida fu mantenuta per altre tre ore in leggiera ebullizione e poi lasciata in riposo. L' indomani si trovò lungo le pareti del pallone una massa cristallina giallo-rossastra, che facilmente venne staccata agitando il liquido per alcuni minuti.

Questa massa era un miscuglio di di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone e di deidro-m-nitrobenzalfenilidrazone.

La separazione delle due sostanze non offrì nessuna difficoltà, perchè l' idrotetrazone si presentava in minuti cristalli aghiformi leggieri, il deidroidrazone invece era costituito da grossi cristalli granulosi pesanti. Agitando la massa con etere l'idrotetrazone veniva a galleggiare, e poteva essere raccolto sopra filtro, mentre l'isomero restava al fondo del pallone. Ripetendo parecchie volte l'operazione con nuovo etere, si riuscì a separare completamente i due prodotti di ossidazione ed a portarli ad un grado di purezza soddisfacente.

Le acque eteree primitive unite all' etere di lavaggio fornirono dopo una prima concentrazione una piccola quantità di di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone dopo una seconda concentrazione si ebbe nuovamente un miscuglio dei due iscmeri nella forma già descritta.

Di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone. — Viene purificato ricristallizzando una sola volta da benzolo bollente il prodotto grezzo ben lavato con etere. Una ripetuta cristallizzazione non è consigliabile, perchè il punto di fusione in tal modo va sempre più abbassandosi.

L'analisi fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,2112 di sostanza diedero gr. 0,5053 di anidride carbonica e gr. 0,0846 di acqua.

II. gr. 0,2514 di sostanza fornirono cc. 37,7 di azoto misurati alla temperatura di 17° ed alla pressione di 762 mm.

In 100 parti:

	calcolato per $2(NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5)-H_2$	trovato I.	trovato II.
C_{26}=312	65,00	65,25	—
H_{20}= 20	4,17	4,45	—
N_6 = 84	17,50	—	17,45
O_4 = 64	13,33	—	—
480	100,00		

Il di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone cristallizza dal benzolo bollente in aghi sottili di un bel giallo canarino.

Riscaldata lentamente in tubicino in un bagno di acido solforico, la sostanza fonde dopo una cristallizzazione dal benzolo a 148°, dopo due cristallizzazioni a 147°. A queste temperature non si osserva però una liquefazione completa della sostanza, la quale al momento della fusione si trasforma in un nuovo isomero a punto di fusione più elevato e perciò immediatamente si risolidifica. Nell'atto della fusione si verifica un leggiero sviluppo di gas, la sostanza s'innalza nel tubicino e si sparge lungo le pareti di esso. Se dopo la risolidificazione si continua il riscaldamento, la sostanza si decompone; verso 200° essa è completamente carbonizzata. Si può osservare più facilmente la liquefazione dell'idrotetrazone immergendo il tubicino in un bagno precedentemente riscaldato a circa 210°; in queste condizioni la sostanza fonde verso 140° con decomposizione e viene lanciata con violenza nella parte superiore del tubicino, ove immediatamente si risolidifica. Se al momento dell'immersione del tubicino la temperatura del bagno di acido solforico è di circa 190°, la fusione della sostanza ha luogo con gli stessi fenomeni verso 150°.

Il di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone è quasi insolubile a freddo nell'acido acetico glaciale e nell'alcool; a caldo è pochissimo solubile nell'alcool, solubile nell'acido acetico glaciale. Si scioglie abbastanza bene nel cloroformio e nel benzolo bollente; è invece pochissimo solubile a freddo nel benzolo. Con acido solforico concentrato dà una soluzione azzurra.

Deidro-m-nitrobenzalfenilidrazone. — È pochissimo solubile nei solventi ordinari. Fu purificato per ripetute cristallizzazioni dal benzolo bollente. Siccome la sostanza vi si scioglie con grande difficoltà, è bene impiegare un eccesso di solvente e concentrare poi la soluzione.

Analisi:

I. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,5335 di anidride carbonica e gr. 0,0869 di acqua.

II. gr. 0,2288 di sostanza diedero cc. 34,1 di azoto misurati alla temperatura di 21° ed alla pressione di 757,5 mm.

III. gr. 0,1252 di sostanza diedero cc. 19 di azoto misurati alla temperatura di 18° ed alla pressione di mm. 761.

In 100 parti:

	I.	II,	III.
Carbonio	65,12	—	--
Idrogeno	4,32	—	—
Azoto	—	16,91	17,55

	calcolato per $C_{16}H_{10}N_6O_4$
Carbonio	65,00
Idrogeno	4,17
Azoto	17,50

Il deidro-m-nitrobenzalfenilidrazone si separa dal benzolo bollente in forma di una polvere cristallina gialla, che al microscopio appare costituita da aghi finissimi misti a qualche laminetta. La temperatura di fusione oscilla fra 190 e 194° secondo la rapidità del riscaldamento. Il deidroidrazone dà come il suo isomero una bella colorazione azzurra con acido solforico concentrato. È pochissimo solubile nell'alcool bollente e nell'acido acetico glaciale; nel cloroformio è poco solubile tanto a freddo quanto a caldo.

Azione del calore sul di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone.
Isodeidro-m-nitrobenzalfenilidrazone.

Circa 2 gr. di idrotetrazone furono riscaldati in tubo da saggio in un bagno di acido solforico. La trasformazione avvenne a 154°.

Si estrasse immediatamente il tubo dal bagno, e dopo il raffreddamento si trattò la massa grezza resinosa con alcool bollente. Rimase indisciolta una polvere cristallina gialla che fu purificata per ripetute cristallizzazioni dal benzolo bollente, in cui era pochissimo solubile. La nuova sostanza ha la stessa composizione centesimale dei due prodotti di ossidazione già descritti, come risulta dalle seguenti analisi :

I. gr. 0,1022 di sostanza fornirono gr. 0,2449 di anidride carbonica e gr. 0,0406 dı acqua.

II. gr. 0,0566 di sostanza diedero cc. 8,6 di azoto misurati alla temperatura di 19^0 ed alla pressione di 759 mm.

In 100 parti :

	I.	II.
Carbonio	65,35	—
Idrogeno	4,41	—
Azoto	—	17,4

	calcolato per $C_{26}H_{20}N_6O_4$
Carbonio	65,00
Idrogenò	4,17
Azoto	17,50

All' aspetto esterno il nuovo isomero rassomiglia moltissimo al deidro-m-nitrcbenzalfenilidrazone, non dà però, come quest'ultimo, la caratteristica colorazione azzurra con acido solforico concentrato. La diversità delle due sostanze è messa fuori dubbio dal loro diverso punto di fusione. I due isomeri furono scaldati contemporaneamente nello stesso bagno; il deidro-m-nitrobenzalfenilidrazone fuse a 193-194^0 annerendosi fortemente, l'isodeidro-m-nitrobenzalfenilidrazone non fuse invece che a 244-245^0 con leggiero sviluppo di gas, ma senza annerire.

II. *Ossidazione dell' anisalfenilidrazone.*

In un pallone della capacità di due litri vennero introdotti 70 gr. di anisalfenilidrazone, 800 cc. circa di etere secco e gr. 70 di nitrito di amile, indi si unì il pallone ad un refrigerante ascendente e si riscaldò a ricadere per circa 4 ore. Appena il liquido entrò

in ebullizione l'idrazone si sciolse completamente, e dopo circa due ore incominciò a separarsi lungo le pareti del pallone il dianisaldifenilidrotetrazone, la cui quantità aumentò dopo il raffreddamento. Dopo alcune ore di riposo l' idrotetrazone fu filtrato e lavato sul filtro con etere; pesava gr. 18,5 e fondeva grezzo a 145-146°. Le acque eteree dell'idrotetrazone furono riunite all'etere di lavaggio e concentrate. Dal residuo si ebbe una sostanza cristallina giallognola che pesava 12 gr., e dopo una cristallizzazione dal benzolo bollente fondeva fra 145 e 165°, raggrumandosi verso 140°. Questa sostanza era un miscuglio di dianisaldifenilidrotetrazone e di deidroanisalfenilidrazone. La separazione dei due isomeri presentò una certa difficoltà, perchè la loro solubilità nella maggior parte dei solventi si differenzia di poco. Essendo però interessante stabilire, se il secondo prodotto di ossidazione dell'anisalfenilidrazone era identico alla sostanza ottenuta dall' idrotetrazone per azione del calore, si insistè sulla separazione del miscuglio dei due isomeri, e dopo molti tentativi si riuscì finalmente ad ottenere il deidroanisalfenilidrazone chimicamente puro. Si operò nel seguente modo. Dopo una cristallizzazione dal benzolo il miscuglio fu trattato due volte con alcool bollente, in cui si sciolse la maggior parte dell'idrotetrazone che cristallizzò in aghi gialli fusibili verso 140°. La parte rimasta indisciolta nell' alcool fondeva fra 158° e 170° ed era costituita da un miscuglio di aghi e di laminette. Questa sostanza ancora gialla fu agitata in un palloncino con cloroformio per alcuni miuuti, e poi lavata tre volte sul filtro con lo stesso solvente. La parte rimasta indisciolta nel cloroformio era deidroanisalfenilidrazone, che dopo una cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool fu ottenuto chimicamente puro.

Dianisaldifenilidrotetrazone (Di-p-metossibenzaldifenilidrotetrazone). — Cristallizza dal benzolo bollente in aghi gialli finissimi, che all'analisi diedero i risultati seguenti :

I. gr. 0,2434 di sostanza fornirono gr. 0,6676 di anidride carbonica e gr. 0,1292 di acqua.

II. gr. 0,2350 di sostanza diecero cc. 26 di azoto misurati alla pressione di 758 mm. ed alla temperatura di 16°.

In 100 parti :

	calcolato per $2(CH_3O.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5)-H_2$	trovato I.	trovato II.
$C_{28}=336$	74,66	74,80	—
$H_{26}=26$	5,78	5,89	—
$N_4=56$	12,46	—	12,8
$O_2=32$	7,10	—	—
450	100,00		

Il dianisaldifenilidrotetrazone fonde a 152°. Con lo stesso punto di fusione, ma con rendimento scarsissimo, fu ottenuto anche per l' azione dell' ossido giallo di mercurio sull' anisalfenilidrazone in soluzione eterea. Dà con acido solforico la reazione azzurra caratteristica degli idrotetrazoni. È quasi insolubile a freddo nell'acido acetico glaciale e nell' alcool; a caldo si scioglie poco nell'acido acetico, pochissimo nell' alcool, si scioglie abbastanza bene anche a freddo nel benzolo e nel cloroformio.

Deidroanisalfenilidrazone. — Cristallizza da un miscuglio di benzolo ed alcool in laminette bianche di splendore madreperlaceo.

All'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,1123 di sostanza fornirono gr. 0,3066 di anidride carbonica e gr. 0,0602 di acqua.

II. gr. 0,0980 di sostanza diedero cc. 11 di azoto misurati alla temperatura di 16° ed alla pressione di 757 mm.

In 100 parti :

	I.	II.
Carbonio	74,37	—
Idrogeno	5,95	—
Azoto	—	13,00

	calcolato per $C_{28}H_{26}N_4O_2$
Carbonio	74,66
Idrogeno	5,78
Azoto	12,46

Il deidroanisalfenilidrazone purificato nel modo già descritto fonde a 190°. Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-

bruna. In acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, facilmente solubile a caldo; nell'alcool è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo. Si scioglie bene nel benzolo e nel cloroformio.

Azione del calore sul dianisaldifenilidrotetrazone.

Porzioni di circa un grammo di idrotetrazone furono riscaldati lentamente in un bagno di acido solforico. A 145–147° la sostanza fuse con leggiero sviluppo di gas in un liquido nero, opaco. In una prima esperienza si spinse il riscaldamento fino a 155°, e si mantenne la sostanza a questa temperatura per circa venti minuti; ma in queste condizioni avvenne una completa resinificazione del prodotto. In una seconda esperienza si estrassero i tubicini non appena il bagno raggiunse la temperatura di fusione 147°, e si fecero raffreddare rapidamente. Il liquido oleoso si rapprese in una massa nerastra, vetrosa e molto fragile, che fu polverizzata, stemperata con alcool freddo e poi trattata due volte con alcool bollente, da cui per raffreddamento si separò gran quantità di materia resinosa. La sostanza rimasta indisciolta nell'alcool bollente si presentava come una polvere cristallina quasi bianca, che fu purificata precipitandola dapprima con alcool dalla sua soluzione benzolica e poi cristallizzandola da solo benzolo.

L'analisi dimostrò, che il prodotto era un isomero del dianisaldifenilidrotetrazone.

I. gr. 0,1221 di sostanza fornirono gr. 0,3342 di anidride carbonica e gr. 0,0651 di acqua.

II. gr. 0,2273 di sostanza diedero cc. 24,6 di azoto misurati alla pressione di 758,5 mm. ed alla temperatura di 14°.

In 100 parti:

	I.	II.
Carbonio	74,64	—
Idrogeno	5,92	—
Azoto	—	12,7

La formola $C_{28}H_{26}N_4O_2$ richiede per cento :

Carbonio	74,66
Idrogeno	5,78
Azoto	12,46

Il prodotto di decomposizione, cristallizzato dal benzolo, si presenta in forma di una polvere cristallina bianca, che al microscopio appare costituita da laminette. La sua identità col deidroanisalfenilidrazone ottenuto direttamente dall'anisalfenilidrazone per ossidazione è dimostrara dal fatto che le due sostanze, riscaldate contemporaneamente nello stesso bagno, fondono entrambe a 189-190°.

III. *Ossidazione del cuminalfenilidrazone.*

Si operò come nei casi precedenti, impiegando 40 gr. di cuminalfenilidrazone, 40 gr. di nitrito di amile e circa 600 cc. di etere secco. In questa quantità di etere l' idrazone si scioglie completamente già a temperatura ordinaria. Il dicuminaldiienilidrotetrazone incomincia a separarsi sotto forma di aghi gialli prima che l'etere entri in ebullizione. Dopo circa 4 ore di riscaldamento si lasciò la massa in riposo per alcune ore, e poi si filtrò l'idrotetrazone, che fu lavato con etere sul filtro. Il filtrato insieme all'etere di lavaggio fu concentrato a b. m. Il residuo della distillazione abbandonato per qualche ora all'evaporazione spontanea, fornì ancora una piccola quantità di idrotetrazone, che fu eliminato per filtrazione. Dal filtrato, fatto evaporare completamente a temperatura ordinaria, si ebbe il deidrocuminalfenilidrazone, che venne lavato sul filtro dapprima con etere e poi con alcool.

Dicuminaldifenilidrotetrazone. — Il prodotto grezzo, dopo un accurato lavaggio con etere, fu ottenuto chimicamente puro cristallizzandolo una sola volta dal benzolo bollente.

Analisi :

I. gr. 0,2276 di sostanza fornirono gr. 0,6803 di anidride carbonica e gr. 0,1484 di acqua.

II. gr. 0,3162 di sostanza diedero cc. 33 di azoto misurati alla pressione di 766,5 mm. ed alla temperatura di 23°,5.

In 100 parti :

	calcolato per $2(C_3H_7.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5)-H_2$	trovato I.	II.
C_{32}=384	81,01	81,4	—
H_{34}= 34	7,18	7,2	—
N_4 = 56	11,81	—	11,83
474	100,00		

Il dicuminaldifenilidrotetrazone cristallizza dal benzolo bollente in aghi appiattiti di un bel giallo canarino, molto somiglianti a quelli del dibenzaldifenilidrotetrazone. Nella fusione il dicuminaldifenilidrotetrazone subisce la trasformazione isomerica degli idrotetrazoni. La temperatura di fusione non fu trovata sempre la stessa, pur avendo operato apparentemente nelle stesse condizioni e con lo stesso campione di sostanza. In una esperienza l' idrotetrazone fuse a 157°,5, in un'altra a 159,5-160°; lo stesso campione ricristallizzato una seconda volta dal benzolo bollente fuse a 156-156°,5. Dopo la fusione, che avviene sempre con leggiero sviluppo di gas, la sostanza si risolidifica lentamente anche nel bagno mantenuto alla temperatura di fusione. Il dicuminaldifenilidrotetrazone dà con acido solforico concentrato una colorazione azzurra. In acido acetico glaciale ed in alcool è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; in benzolo è pochissimo solubile a freddo e si scioglie difficilmente anche a caldo; nel cloroformio è poco solubile a freddo, si scioglie invece facilmente a caldo.

Deidrocuminalfenilidrazone. — Questo prodotto fu purificato cristallizzandolo ripetutamente da un miscuglio di benzolo ed alcool.

L'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,2561 di sostanza fornirono gr. 0,7600 di anidride carbonica e gr. 0,1672 di acqua.

II. gr. 0,2463 di sostanza diedero cc. 26,3 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 762,5 mm.

III. gr. 0,3371 di sostanza fornirono cc. 35,6 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 762 mm.

In 100 parti :

	I.	II.	III.
Carbonio	80,9	—	—
Idrogeno	7,25	—	—
Azoto	—	11,8	11,7

	calcolato per $C_{32}H_{34}N_4$
Carbonio	81,01
Idrogeno	7,18
Azoto	11,81

Il deidrocuminalfenilidrazone si separa da un miscuglio bollente di benzolo ed alcool sotto forma di una polvere cristallina gialla, che fonde a 151,5–152°; riscaldando la sostanza molto lentamente il punto di fusione si abbassa di uno o due gradi. Come il suo isomero, il deidrocuminalfenilidrazone dà con acido solforico concentrato una colorazione azzurra. Esso si scioglie facilmente a caldo nell'acido acetico glaciale; si scioglie anche nell' alcool bollente, è invece quasi insolubile nell'alcool freddo; a differenza dell' idrotetrazone si scioglie bene nel benzolo anche a freddo; si scioglie anche molto facilmente nel cloroformio freddo.

Azione del calore sul dicuminaldifenilidrotetrazone.

Isodeidrocuminalfenilidrazone.

La trasformazione del dicuminaldifenilidrotetrazone nel nuovo isomero fu effettuata nel modo già descritto. Per evitare la resinificazione del prodotte della reazione, si trovò conveniente riscaldare rapidamente l'idrotetrazone, che a 165° fuse annerendosi. Subito dopo la fusione si tolsero i tubicini dal bagno, e si raffreddarono rapidamente. Il liquido si rapprese in una massa bruna, compatta, friabile che fu polverizzata, stemperata dapprima con alcool freddo e poi trattata con alcool bollente. Rimase indisciolta una polvere cristallina quasi bianca, che fu cristallizzata da un miscuglio bollente di alcool e benzolo, e poi analizzata.

I. gr. 0,1282 di sostanza fornirono gr. 0,3810 di anidride carbonica e gr. 0,0842 di acqua.

II. gr. 0,2165 di sostanza diedero cc. 23,5 di azoto misurati alla temperatura di 27°,5 ed alla pressione di 766 mm.

In 100 parti:

	I.	II.
Carbonio	81,05	—
Idrogeno	7,29	—
Azoto	—	12,0

La formola $C_{32}H_{34}N_4$ richiede per cento:

Carbonio	81,01
Idrogeno	7,18
Azoto	11,81

L'isodeidrocuminalfenilidrazone si separa da un miscuglio di benzolo ed alcool sotto forma di una polvere bianca, untuosa al tatto e costituita da aghi microscopici. Fonde a 215-219° senza decomporsi, ed ingiallisce rapidamente all'aria. Dà con acido solforico concentrato una colorazione rosso-bruna. È pochissimo solubile a freddo nell'acido acetico glaciale, vi si scioglie invece facilmente a caldo; nell'alcool è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nel benzolo è poco solubile a freddo, si scioglie bene nel benzolo bollente; nel cloroformio è solubilissimo anche a freddo.

IV. *Ossidazione del furfuralfenilidrazone.*

L'idrazone dell'aldeide furfurica fu preparato secondo le indicazioni di E. Fischer, mescolando quantità equimolecolari di furfurolo e di fenilidrazina; il liquido si riscalda spontaneamente e dopo pochi minuti si rapprende in una densa poltiglia di cristalli. Fischer consiglia di purificare l'idrazone precipitandolo con ligroina dalla sua soluzione eterea. Ho trovato più conveniente e più economico purificare il prodotto grezzo cristallizzandolo una sola volta dall'alcool ordinario; ottenni così all'ossidazione prodotti più puri ed un rendimento migliore. Lasciando in riposo per una mezz'ora la soluzione eterea del furfuralfenilidrazone purificato secondo Fischer, precipita una materia fioccosa di aspetto resinoso,

che naturalmente deve essere eliminata prima dell' aggiunta del nitrito di amile; impiegando invece idrazone cristallizzato dall' alcool, non si ha traccia di questa materia resinosa, e la soluzione eterea può essere senz'altro trattata col nitrito.

L'ossidazione fu fatta nel modo più volte descritto. Furono impiegati 37 gr. di furfuralfenilidrazone, 37 gr. di nitrito di amile e circa 500 cc. di etere secco. Dopo quattro ore di riscaldamento a ricadere il liquido può essere senz' altro concentrato, dappoichè per lungo riposo non abbandona che una piccola quantità di difurfuraldifenilidrotetrazone. La maggior parte di questo prodotto si separa già a caldo sotto forma di granellini gialli dalla soluzione eterea concentrata. Si filtra, si lava sul filtro con etere l' idrotetrazone, che viene poi stemperato in un mortaio con alcool caldo e finalmente cristallizzato dal benzolo bollente fino a punto di fusione costante. Dalle acque eteree dell' idrotetrazone, abbandonate all'evaporazione spontanea, si separò ancora una piccola quantità di questo prodotto sotto forma di granellini ed in seguito su questi si depositarono degli aghi lunghi riuniti a ciuffi. Si raccolse e si lavò sul filtro con alcool il precipitato costituito in gran parte da deidrofurfuralfenilidrazone, che venne separato completamente dall'idrotetrazone per cristallizzazione frazionata dal benzolo caldo, in cui l'idrotetrazone è meno solubile. Dalle acque madri eteree del miscuglio dei due prodotti di ossidazione si ebbe una nuova quantità di deidrofurfuralfenilidrazone quasi nero, però cristallino ed affatto esente di idrotetrazone.

Questa porzione fu purificata facendola bollire per qualche ora in soluzione benzolica con carbone animale. Si ebbero così dei cristalli grigiastri che fondevano alla stessa temperatura della prima porzione del deidroidrazone. Le due porzioni furono perciò riunite e ricristallizzate fino a punto di fusione costante da un miscuglio di benzolo e poco alcool.

37 gr. di furfuralfenilidrazone purificato per cristallizzazione dall'alcool fornirono 8 gr. di difurfuraldifenilidrotetrazone e 10 gr. di deidrofurfuralfenilidrazone.

Difurfuraldifenilidrotetrazone. — Si separa dal benzolo bollente sotto forma di una polvere cristallina gialla, costituita da aghi aciculari microscopici.

L'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,2534 di sostanza fornirono gr. 0,6677 di anidride carbonica e gr. 0,1154 di acqua.

II. gr. 0,2603 di sostanza diedero cc. 35,8 di azoto misurati alla pressione di 763 mm. ed alla temperatura di 23°,5.

In 100 parti :

	calcolato per $2(C_4H_3O.CH:N.NH.C_6H_5)-H_2$	trovato I.	trovato II.
C_{22}=264	71,36	71,8	—
H_{18}= 18	4,86	5,0	—
N_4 = 56	15,13	—	15,5
O_2 = 32	8,65	—	—
370	100,00		

Il difurfuraldifenilidrotetrazone imbrunisce verso 130° e fonde a 135-136° con decomposizione. La sua soluzione in acido solforico concentrato è colorata in verde bruno. L'idrotetrazone è poco solubile nell'acido acetico glaciale anche a caldo; nell'alcool è quasi insolubile a freddo, poco solubile a caldo; è anche poco solubile nel benzolo a freddo, si scioglie invece bene nel benzolo bollente e nel cloroformio.

Si tentò di trasformare anche questo idrotetrazone in un isomero per l'azione del calore, ma non si ebbero risultati soddisfacenti. A 135° la sostanza, riscaldata come al solito in tubi da saggio in un bagno di acido solforico, fuse con violento sviluppo di gas, dando un liquido di un colore nero intenso. Raffreddando rapidamente, si ebbe una massa peciosa, che non si potè in nessun modo purificare.

Deidrofurfuralfenilidrazone. — Per cristallizzazione lenta si separa da un miscuglio di benzolo ed alcool in forma di bellissimi aghi setacei riuniti a ciuffi. I cristalli sono bianchi, ma all'aria imbruniscono rapidamente.

Analisi :

1. gr. 0,1691 di sostanza fornirono gr. 0,4432 di anidride carbonica e gr. 0,0771 di acqua.

II. gr. 0,2456 di sostanza diedero cc. 32,6 di azoto misurati alla pressione di 758 mm. ed alla temperatura di 23°.

III. gr. 0,243 di sostanza fornirono cc. 32,6 di azoto misurati alla temperatura di 22°,5 ed alla pressione di 760 mm.

In 100 parti :

	I.	II.	III.
Carbonio	71,47	—	—
Idrogeno	5,06	—	—
Azoto	—	14,91	15,1

	calcolato per $C_{22}H_{18}N_4O_2$
Carbonio	71,36
Idrogeno	4,86
Azoto	15,13

La temperatura di fusione del deidrofurfuralfenilidrazone varia sensibilmente secondo la rapidità del riscaldamento; riscaldando il bagno molto lentamente, la sostanza fuse a 155,5-156°; in altre esperienze si trovò come punto di fusione anche 157-158° e 159-161°. Come il suo isomero, il deidrofurfuralfenilidrazone non dà con acido solforico concentrato una colorazione caratteristica; la soluzione è colorata in rosso-bruno. La sostanza si scioglie poco a freddo nell'acido acetico glaciale, a caldo vi è invece molto solubile; è quasi insolubile a freddo nell' alcool, pochissimo solubile nell'alcool bollente; si scioglie bene a freddo nel benzolo ed è molto solubile nel cloroformio.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Aprile 1897.

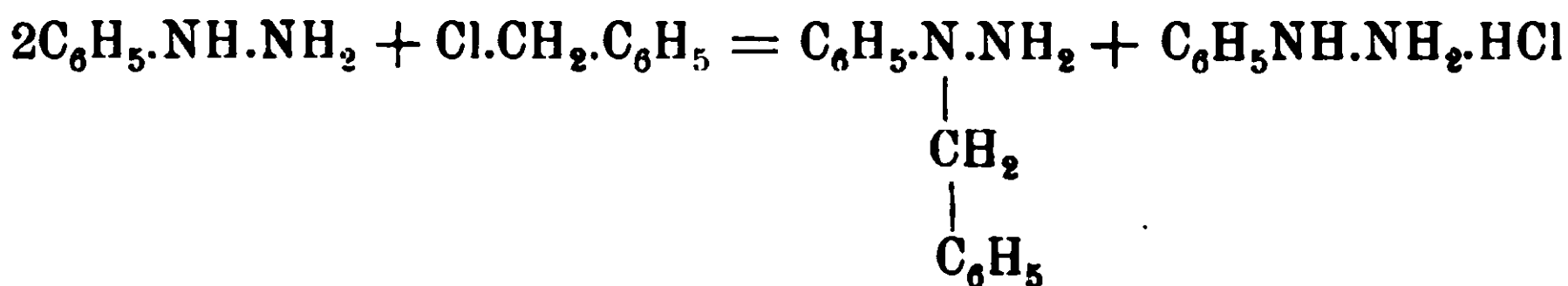
Su taluni derivati dell' α-benzilfenilidrazina;

di GAETANO MINUNNI.

In un lavoro (¹) pubblicato alcuni anni or sono dimostrai, che per preparare l' α-benzilfenilidrazina non è necessario seguire il metodo complicato proposto da Michaelis e Philips, che consiste nel

(¹) Gazz. chim. ital., vol. XXII, II, 217.

fare agire il cloruro di benzile sulla sodiofenilidrazina, ma che basta invece trattare direttamente la fenilidrazina col cloruro di benzile nelle proporzioni richieste dalla equazione seguente:

$$2C_6H_5.NH.NH_2 + Cl.CH_2.C_6H_5 = \underset{\substack{| \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5}}{C_6H_5.N}.NH_2 + C_6H_5NH.NH_2.HCl$$

Il metodo da me proposto, a differenza di quello dei chimici tedeschi, non conduce a prodotti secondarii, fornisce la base con un rendimento quasi teorico ed è di una semplicità di esecuzione veramente straordinaria. Questi vantaggi mi spinsero a nuove ricerche sull'α-benzilfenilidrazina, tanto più che le nostre conoscenze sulle idrazine secondarie, appunto a causa delle difficoltà che si incontrano nella loro preparazione, sono ancora abbastanza limitate.

Nella memoria già citata oltre al metodo di preparazione descrissi il cloridrato, il derivato acetilico e benzoilico dell'α-benzilfenilidrazina, il benzilidrazone dell'aldeide benzoica ed il comportamento della base con l'ossido giallo di mercurio.

Quantunque, in qualche punto, le nuove ricerche non siano complete, e non abbiano ancora raggiunto nell'insieme quella estensione che ad esse mi era proposto di dare, pure mi permetto di descrivere brevemente in questa nota i nuovi prodotti ottenuti, pel fatto che le esperienze preliminari sull'azione dell'urea sull'α-benzilfenilidrazina mi hanno dato un risultato così strano e cosi contrario alle previsioni, da obbligarmi ad abbandonare pel momento lo studio particolare della fenilidrazina α-benzilata per intraprendere invece delle ricerche più generali sull'azione della carbammide e delle uree sostituite sulle idrazine secondarie, nell'intento di chiarire l'andamento della nuova reazione.

Composti dell'α-benzilfenilidrazina con le aldeidi [1].

In condizioni opportune di esperienza l'α-benzilfenilidrazina si combina facilmente con le aldeidi, fornendo dei prodotti cristallini

[1] Le esperienze sulla condensazione dell'α-benzilfenilidrazina con le aldeidi furono eseguite in collaborazione col dottor E. Rap.

ben caratterizzati. Il metodo di preparazione che secondo le nostre esperienze è più speditivo e fornisce nello stesso tempo migliori risultati, consiste nel fare agire l' aldeide sulla soluzione alcoolica della base in presenza di acido acetico. Praticamente si opera nel seguente modo: si sciolgono separatamente in poco alcool a blando calore quantità equimolecolari di cloridrato di α-benzilfenilidrazina e di acetato sodico, si mescolano le due soluzioni, si elimina per filtrazione il cloruro sodico precipitato e si aggiunge al filtrato la quantità equimolecolare di aldeide.

La combinazione avviene con leggiero sviluppo di calore. Impiegando soluzioni molto concentrate l' idrazone si separa rapidamente dopo il raffreddamento, sia in cristalli, sia sotto forma di un olio che facilmente si rapprende in una massa cristallina.

I seguenti idrazoni sono stati preparati tutti secondo questo metodo.

Cuminalbenzilfenilidrazone, $C_6H_4(C_3H_7).CH:N.N(C_7H_7).C_6H_5$. — Fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall' alcool bollente, da cui si separa in aghi quasi bianchi che all'analisi diedero i seguenti risultati :

I. gr. 0,3616 di sostanza fornirono gr. 1,1184 di anidride carbonica e gr. 0,2454 di acqua.

II. gr. 0,3180 di sostanza diedero cc. 24 di azoto misurati alla pressione di 762,5 mm. ed alla temperatura di 21°.

In 100 parti :

		calcolato per $C_{23}H_{24}N_2$	trovato I.	trovato II.
Carbonio	276	84,15	84,35	—
Idrogeno	24	7,32	7,54	—
Azoto	28	8,53	—	8,62
	328	100,00		

Il cuminalbenzilfenilidrazone fonde a 89-90°. Si scioglie bene a caldo nell'alcool, nel benzolo e nella ligroina, è solubilissimo nell'etere e nel cloroformio, insolubile nell'acqua.

Anisalbenzilfenilidrazone, $C_6H_4(OCH_3).CH:N.N(C_7H_7).C_6H_5$.— Si separa dalla soluzione in alcool bollente, per raffreddamento,

in cristalli aghiformi colorati leggermente in giallo e fusibili a 135-136°.

Analisi :

I. gr. 0,5030 di sostanza diedero gr. 1,4702 di anidride carbonica e gr. 0,2972 di acqua.

II. gr. 0,2948 ui sostanza tornirono cc. 22,5 di azoto misurati alla pressione di 764,5 mm. ed alla temperatura di 20°.

In 100 parti :

		calcolato per	trovato	
		$C_{21}H_{20}N_2O$	I.	II.
Carbonio	251	79,75	79,71	—
Idrogeno	20	6,32	6,56	—
Azoto	28	8,86	—	8,78
Ossigeno	16	5,07	—	—
	315	100,00		

L'anisalbeuzilfenilidrazone è insolubile nell'acqua e nella ligroina, si scioglie bene a caldo nel benzolo, un po' meno nell'alcool; è solubile nel cloroformio, quasi insolubile nell'etere.

m-Nitrobenzalbenzilfenilidrazone, $C_6H_4(NO_2)CH : N.N(C_7H_7). C_6H_5$. —Cristallizza dall'alcool bollente in bellissimi aghi gialli fusibili a 140-141°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

I. gr. 0,1222 di sostanza fornirono gr. 0,3262 di anidride carbonica e gr. 0,0598 di acqua.

II. gr. 0,2215 di sostanza diedero cc. 23,5 di azoto misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 11°.

In 100 parti :

		calcolato per	trovato	
		$C_{20}H_{17}N_3O_2$	I.	II.
Carbonio	240	72,51	72,80	—
Idrogeno	17	5,13	5,43	—
Azoto	42	12,69	—	12,75
Ossigeno	32	9,67	—	—
	331	100,00		

Il m-nitrobenzalfenilidrazone benzilato è poco solubile anche a caldo nell'alcool e nel benzolo; è insolubile in acqua, si scioglie poco nell'etere e nella ligroina, è molto solubile nell'acido acetico glaciale a caldo, solubilissimo nel cloroformio. I due prodotti di condensazione dell'α-benzilfenilidrazina con l'aldeide m-nitrobenzoica e col cuminolo non reagiscono con l'ossido giallo di mercurio.

Furfuralbenzilfenilidrazone, $C_4H_3O . CH : N . N(C_7H_7) . C_6H_5$. — Fu purificato ricristallizzandolo dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante.

Si presenta in piccoli cristalli giallognoli aghiformi fusibili a 138°.

Analisi:

I. gr. 0,2865 di sostanza fornirono gr. 0,8284 di anidride carbonica e gr. 0,1589 di acqua.

II. gr. 0,3171 di sostanza fornirono cc. 29,4 di azoto misurati alla temperatura di 28° ed alla pressione di 761,5 mm.

In 100 parti:

		calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$	trovato I.	trovato II.
Carbonio	216	78,26	78,8	—
Idrogeno	16	5,80	6,1	—
Azoto	28	10,14	—	10,19
Ossigeno	16	5,80	—	—
	276	100,00		

Il furfuralbenzilfenilidrazone è pochissimo solubile a freddo nell'alcool, si scioglie poco nell'alcool bollente e nel benzolo freddo; si scioglie bene nel benzolo caldo e nel cloroformio, pochissimo nell'etere, nell'acido acetico e nella ligroina.

o-Ossibenzalbenzilfenilidrazone, $C_6H_4(OH).CH : N.N(C_7H_7).C_6H_5$. — Fu ottenuto per azione dell'aldeide salicilica sull'α-benzilfenilidrazina e cristallizzato dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2112 di sostanza diedero gr. 0,6166 di anidride carbonica e gr. 0,1180 di acqua.

II. gr. 0,3156 di sostanza fornirono cc. 25 di azoto misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 14°,5.

In 100 parti :

		calcolato per $C_{20}H_{18}N_2O$	trovato I.	trovato II.
Carbonio	240	79,47	79,62	—
Idrogeno	18	5,96	6,20	—
Azoto	28	9,27	—	9,37
Ossigeno	16	5,30	—	-
	302	100,00		

L' o–ossibenzalbenzilfenilidrazone cristallizza dall' alcool in aghi bianchi fusibili a 117°,5. Esso è insolubile in acqua, pochissimo solubile nell'alcool e nella ligroina bollente, si scioglie invece bene nel benzolo.

Acetil–o–ossibenzalbenzilfenilidrazone, $CH_3 . CO . O . C_6H_4 . CH : N . N(C_7H_7) . C_6H_5$. — Fu ottenuto con ottimo rendimento per azione dell'anidride acetica sul benzilfenilidrazone dell' aldeide salicilica. Gr. 8 di idrazone furono riscaldati a ricadere con gr. 15 di anidride acetica in un bagno di paraffina per circa cinque ore a 140–145°. Dopo il raffreddamento si versò il liquido oleoso in molta acqua. Precipitò un olio giallognolo, che dopo pochi minuti si rapprese completamente in una massa cristallina quasi bianca. Il prodotto grezzo fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente.

I. gr. 0,3694 di sostanza fornirono gr. 1,0407 di anidride carbonica e gr. 0,1991 di acqua.

II. gr. 0,2718 di sostanza diedero cc. 20,7 di azoto misurati alla pressione di 758 mm. ed alla temperatura di 27°,5.

III. gr. 0,2241 di sostanza fornirono cc. 16,7 di azoto misurati alla temperatura di 28° ed alla pressione di 762,5 mm.

In 100 parti :

		calcolato per $C_{22}H_{20}N_2O_2$	trovato I.	trovato II.	trovato III.
Carbonio	264	76,75	76,83	—	—
Idrogeno	20	5,81	5.98	—	—
Azoto	28	8,14	—	8,4	8,2
Ossigeno	32	9,30	—	—	—
	344	100,00			

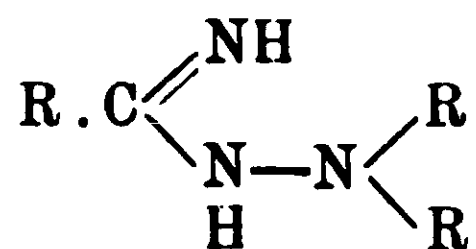
Da una soluzione alcoolica non molto concentrata il derivato acetilico si separa in bellissimi aghi bianchi della lunghezza di parecchi centimetri. Fonde a 141,5–142° ed è poco solubile nell'alcool bollente.

Per azione dell'aldeide propilica sull'α-benzilfenilidrazina nelle condizioni di esperienza suesposte si ebbe una sostanza oleosa colorata in giallo rossastro che non fu ulteriormente studiata.

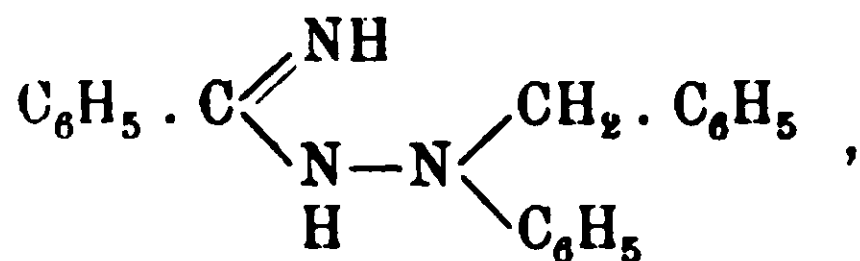
Si tentò pure di ottenere prodotti di condensazione dell'α-benzilfenilidrazina col benzile e col dibenzalacetone, ma non si raggiunse lo scopo; in tutte le esperienze, eseguite in condizioni differenti, i chetoni rimasero in grandissima parte inalterati.

Risultati negativi diedero pure le esperienze sull'azione del benzonitrile in presenza di sodio sull'α-benzilfenilidrazina.

Come ha dimostrato l'anno scorso R. Engelhardt [1], le idrazine secondarie asimmetriche forniscono per l'azione dei nitrili sotto la influenza del sodio idrazidine dalla formola generale

$$R.C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N\!-\!N\begin{matrix}\nearrow R \\ \searrow R\end{matrix} \\ \quad H\end{matrix}$$

Engelhardt studiò l'azione del benzonitrile sull'α-metilfenilidrazina, sull'α-etilfenilidrazina e sull'α-difenilidrazina, ed ottenne in tutti i casi le corrispondenti idrazidine.

Allo scopo di pervenire alla benzilfenilbenzenilidrazidina,

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N\!-\!N\begin{matrix}\nearrow CH_2.C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5\end{matrix} \\ \quad H\end{matrix} ,$$

feci agire sull'α-benzilfenilidrazina il benzonitrile in soluzione benzolica ed in presenza di sodio seguendo le indicazioni di Engelhardt.

Nella soluzione benzolica bollente si sciolse solamente una piccolissima quantità di sodio. Dopo molte ore di riscaldamento a

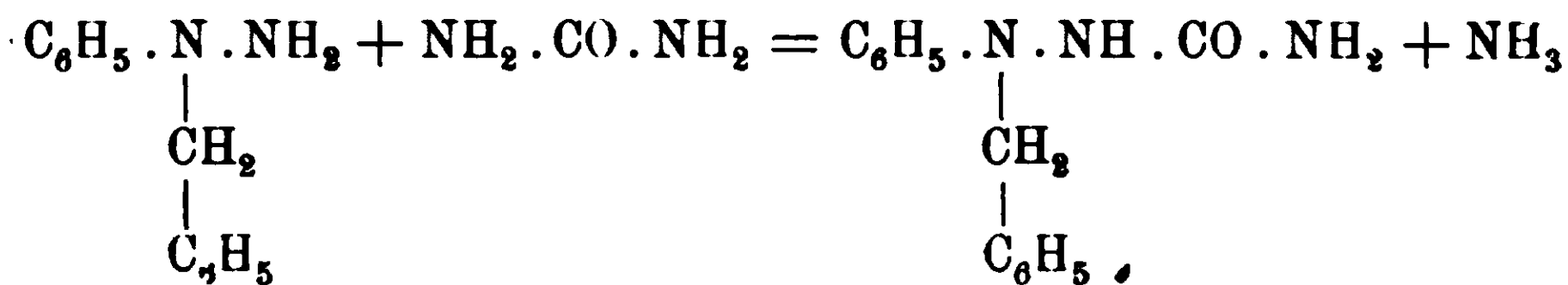
[1] Journal für praktische Chemie, vol. 54, 167.

ricadere si eliminò per filtrazione una piccola quantità di polvere bruna che si era separata, si distillò il solvente e si ebbe un residuo oleoso bruno che era costituito esclusivamente di benzonitrile e di α-benzilfenilidrazina inalterati. Quest'ultima fu separata mediante trasformazione in cloridrato e fu identificata per trattamento con aldeide benzoica; si ottenne in tal modo un composto fusibile 111°, identico al benzilfenilidrazone dell'aldeide benzoica. Nella reazione coi nitrili l'α-benzilfenilidrazina si comporta dunque in modo diverso dalle altre idrazine secondarie asimmetriche.

Azione dell'urea sull'α-benzilfenilidrazina.

Per quanto io mi sappia, non esiste nella letteratura nessuna notizia sul comportamento delle idrazine secondarie con l'urea.

Basandomi sui risultati delle esperienze di Pellizzari [1] e di Just [2] sull'azione delle ammidi sulla fenilidrazina, ritenevo quasi certa la formazione della benzilfenilsemicarbazide per azione della carbammide sull'α-benzilfenilidrazina secondo l'equazione

$$C_6H_5.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{N}}}.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 = C_6H_5.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CH_2}{\underset{|}{N}}}.NH.CO.NH_2 + NH_3$$

Con mia grandissima sorpresa constatai però, che in questo caso la reazione procede in tutt'altro senso. Come prodotto principale ottenni una sostanza che ha una composizione molto più complessa della benzilfenilsemicarbazide e che non contiene ossigeno, il chè prova, che nella reazione prende parte, insieme ai gruppi ammidici, l'ossigeno del carbonile dell'urea. Come hanno dimostrato le esperienze di Pellizzari la fenilidrazina reagisce facilmente con l'urea; basta un riscaldamento a blando calore per iniziare la reazione che procede poi rapidamente con abbondante sviluppo di ammoniaca. Con l'α-benzilfenilidrazina è necessario invece spingere la temperatura del bagno, in cui è immerso il palloncino conte-

(1) Gazz. chim. ital. vol. XVI, 200.
(2) Berichte vol. 19, 1201.

nente il miscuglio di base e di urea, fino a 165–170°, perchè incominci lo sviluppo di ammoniaca, il quale è però assai lento.

Avendo osservato, che il prodotto della reazione facilmente si resinifica, ho creduto conveniente non spingere la temperatura al di là di 170° ed operare con quantità relativamente piccole di sostanza.

Ogni palloncino conteneva 2 gr. di urea e 5 gr. di benzilfenilidrazina; i due gr. di urea rappresentano un leggiero eccesso sulla quantità indicata dalla equazione precedente. Dopo 16–18 ore di riscaldamento lo sviluppo di ammoniaca era quasi cessato. Il liquido oleoso, per raffreddamento, si rapprese in una massa rossastra, vetrosa che si sciolse abbastanza facilmente nell'alcool bollente. Dalla soluzione alcoolica, abbandonata per parecchi giorni all'evaporazione spontanea, si separò lentamente una sostanza cristallina giallognola insieme a piccole quantità di una materia oleosa, che fu fatta ridisciogliere aggiungendo un po' di alcool ed agitando la massa per alcuni minuti. Il prodotto cristallino fu filtrato, lavato sul filtro con alcool e ricristallizzato dall' alcool bollente fino a punto di fusione costante.

Le analisi, eseguite dal laureando signor C. Carta-Satta, diedero i seguenti risultati :

I. gr. 0,2400 di sostanza fornirono gr. 0,7402 di anidride carbonica e gr. 0,1382 di acqua.

II. gr. 0,1526 di sostanza fornirono gr. 0,4706 di anidride carbonica e gr. 0,0876 di acqua.

III. gr. 0,2569 di sostanza diedero cc. 24 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 761,3 mm.

IV. gr. 0,1802 di sostanza fornirono cc. 16,7 di azoto misurati alla pressione di 764 mm. ed alla temperatura di 28°.

In 100 parti :

	trovato			
	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	84,11	84,10	—	—
Idrogeno	6,39	6,37	—	-
Azoto	—	—	10,32	10,23

Questi numeri conducono alla formola

$$C_{39}H_{34}N_4,$$

per la quale si calcola per cento parti :

C_{39} =	468	83,87
H_{34} =	34	6,10
N_4 =	56	10,03
	558	100,00

La nuova sostanza cristallizza dall' alcool in aghi setacei quasi bianchi fusibili a 108-109°. A freddo è poco solubile nell' alcool, vi si scioglie invece bene a caldo ; è molto solubile a freddo nel benzolo, nel cloroformio e nell'etere; si scioglie anche abbastanza bene a freddo nell' acido acetico glaciale. È insolubile nell' acido cloridrico diluito bollente, si scioglie in piccolissima quantità nell'acido cloridrico concentrato bollente, neutralizzando la soluzione con potassa si ha un leggiero intorbidamento. La sostanza è insolubile anche nella potassa; per ebullizione con potassa concentrata si trasforma in un olio che non si rapprende per raffreddamento. L'acido solforico concentrato scioglie il nuovo composto a freddo con colorazione giallo-bruna.

Lo studio analitico della sostanza fusibile a 108-109° verrà continuato nel prossimo anno accademico, non appena avrò a disposizione nuovo materiale. Esperienze analoghe saranno istituite anche con altre idrazine secondarie asimmetriche.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1897.

Sulla costituzione del deidrobenzalfenilidrazone e sulla sua trasformazione in dibenzaldifenilidrotetrazone;

di GAETANO MINUNNI.

Nel lavoro ([1]) pubblicato l'anno scorso sull'ossidaziono del benzalfenilidrazone furono descritte alcune esperienze preliminari sul

([1]) Gazz. chim. ital., vol. XXVI, I, 441.

comportamento del dibenzaldifenilidrotetrazone e del deidrobenzalfenilidrazone col cloruro di benzoile.

Queste ricerche, rimaste allora incomplete per mancanza di materiale, furono continuate ed estese anche all'azione del cloruro di acetile e dell'anidride acetica, principalmente, perchè speravo di risolvere per questa via il problema della costituzione chimica dei due composti isomeri che si ottengono dall'idrazone dell'aldeide benzoica per azione degli ossidanti.

Dico subito, che le mie speranze non sono rimaste deluse; i nuovi fatti osservati fanno piena luce sulla struttura del deidrobenzalfenilidrazone ed indirettamente anche su quella del dibenzaldifenilidrotetrazone, e dimostrano, che per spiegare la diversità di queste sostanze isomeriche non è per nulla necessario di ricorrere ad ipotesi stereochimiche, dappoichè in questo caso l'isomeria è dovuta semplicemente a differenze di struttura.

Ma oltre all'aver chiarito la costituzione dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone, le nuove ricerche mi hanno anche condotto alla scoperta di reazioni interessanti, le quali confermano pienamente, quanto io scrissi in una memoria (1) precedente, sulla facilità, con cui i prodotti di ossidazione degli idrazoni si trasformano in composti isomeri in virtù di trasposizioni molecolari.

In questa memoria esporrò i risultati delle ricerche sul comportamento del deidrobenzalfenilidrazone col cloruro di benzoile e di acetile, con l'anidride acetica e con l'acido nitroso; nella nota seguente tratterò dell'azione del cloruro di benzoile sul dibenzaldifenilidrotetrazone.

Come fu dimostrato nel lavoro (2) pubblicato l'anno scorso, il deidrobenzalfenilidrazone fornisce per riscaldamento con cloruro di benzoile a 100° una sostanza fusibile a 211-213°, che molto probabilmente è identica al composto dalla formola

$$(C_{14}H_{10}N)_x ,$$

il quale si forma per trattamento del dibenzaldifenilidrotetrazone

(1) Vedi memoria precedente: " Nuove ricerche sulle isomerie dei prodotti di ossidazione degli idrazoni ".

(2) " Ricerche sui prodotti di ossidazione degli idrazoni. Ossidazione del benzalfenilidrazone "; di G. Minunni ed E. Rap, Gazz. chim. ital. voi. XXVI, I, 441.

e del β-osazone del benzile con cloruro di benzoile in bagno salato bollente. Fu inoltre osservato, che, se si tratta il deidrobenzalfenilidrazone col cloruro di benzoile a temperatura più bassa, e precisamente a 95-97°, si ottiene come prodotto principale una sostanza che, ricristallizzata dal benzolo, fonde a 173°. Questa sostanza non fu allora analizzata per mancanza di materiale, ma si trovò, che essa per cristallizzazione dall'alcool bollente si trasforma in un nuovo prodotto fusibile a 186°, che ha la composizione di un derivato monobenzoilico dalla formola

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)\ .$$

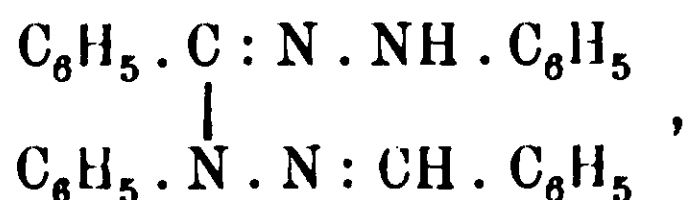
Ammisi allora, che la sostanza fusibile a 186° fosse un isomero di quella fusibile a 173° o si formasse da quest'ultima in virtù di una trasposizione molecolare. Questa supposizione fu pienamente confermata dall'esperienza. Anche il prodotto fusibile a 173° ha una composizione corrispondente alla formola

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)\ ;$$

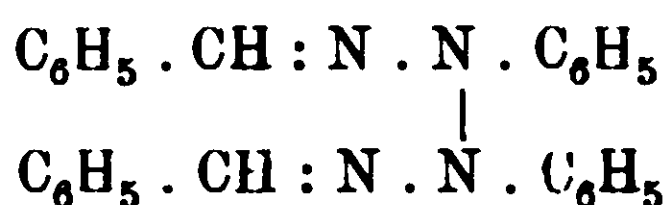
esso non è altro, se non il derivato monobenzoilico del deidrobenzalfenilidrazone, il quale, come verrà dimostrato nella parte sperimentale, è anche in grado di fornire per l'azione dell'anidride acetica o del cloruro di acetile un derivato monoacetilico fusibile a 124-125°,5. Che tanto questo composto, quanto quello fusibile a 173° siano veri derivati del deidrobenzalfenilidrazone è dimostrato dal fatto, che essi per saoonificazione con potassa alcoolica forniscono quantitativamente una sostanza che è affatto identica al deidrobenzalfenilidrazone.

I tentativi fatti per ottenere da quest'ultimo composto un derivato dibenzoilico o diacetilico rimasero del tutto infruttuosi.

In base a questi fatti, che dimostrano chiaramente la presenza di un gruppo immidico nel deidrobenzalfenilidrazone, si deve attribuire a questo composto la formola di struttura seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C : N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\ \ | \\ C_6H_5\,.\,N\,.\,N : CH\,.\,C_6H_5 \end{array}\ ,$$

la quale viene confermata dalla proprietà del deidrofenilidrazone di rigenerare per riduzione l'idrazone dell'aldeide benzoica.

Il dibenzaldifenilidrotetrazone è anch'esso capace di fornire per riduzione il benzalfenilidrazone, ma a differenza del suo isomero non contiene idrogeno immidico, perchè non dà nè un derivato acetilico, nè un derivato benzoilico. Riscaldato con anidride acetica, si decompone completamente con sviluppo di azoto; per azione del cloruro di benzoile subisce trasformazioni di tutt'altra natura, sulle quali ritornerò nella nota seguente. Del comportamento del dibenzaldifenilidrotetrazone dà pienamente ragione la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, CH : N \,.\, N \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 \,.\, CH : N \,.\, N \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

che fu da me presa in considerazione fin dall'inizio delle ricerche su questo argomento, e che fu poi accettata anche da v. Pechmann.

Dai risultati delle mie esperienze risulta dunque, che nell'ossidazione del benzalfenilidrazone con ossido giallo di mercurio o con nitrito di amile hanno luogo due reazioni separate. In una di esse vengono eliminati da due molecole di idrazone i due atomi di idrogeno dei gruppi immidici con formazione di una catena a quattro atomi di azoto. Nella seconda reazione una molecola di idrazone cede un atomo di idrogeno immidico, l'altra un atomo di idrogeno metinico, e si forma così il deidrobenzalfenilidrazone, in cui i due residui idrazonici sono riuniti per legame fra carbonio ed azoto. Un terzo modo di ossidazione degli aldeidrazoni è stato scoperto da Japp e Klingemann [1], i quali trovarono, che riscaldando queste sostanze in presenza d'aria, si sdoppiano da due molecole di idrazone i due atomi di idrogeno aldeidico, e si stabilisce così un legame fra carbonio e carbonio con formazione di un osazone. Secondo questa reazione il benzalfenilidrazone fornisce l'osazone del benzile fusibile a 225°. Gli schemi seguenti servono a rendere ancor più evidenti questi tre modi di ossidarsi dell'idrazone dell'aldeide benzoica.

[1] Annalen der Chemie, vol. 247, 222.

$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH : N . N \; H \\ C_6H_5 . CH : N . N \; H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5\end{array} \xrightarrow[\text{(Minunni)}]{\text{formazione di idrotetrazone}} \begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH : N . N \\ C_6H_5 . CH : N . N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5\end{array}$$

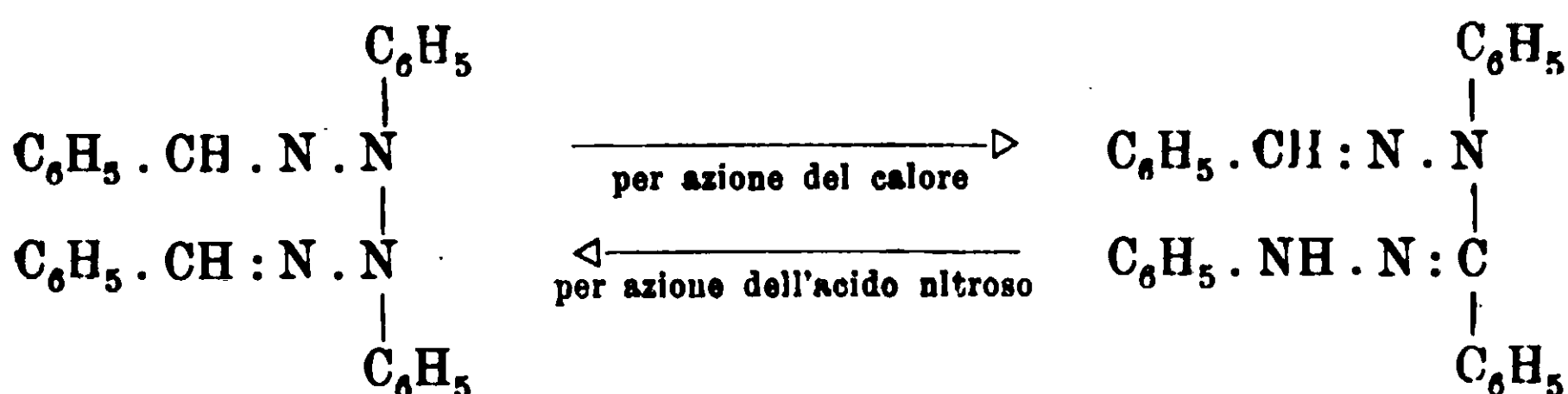
$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH : N . N \; H \\ C_6H_5 . NH . N : C \; H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5\end{array} \xrightarrow[\text{(Minunni)}]{\text{formazione di deidroidrazone}} \begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH : N . N \\ C_6H_5 . NH . N : C \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5\end{array}$$

$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 . NH . N : C \; H \\ C_6H_5 . NH . N : C \; H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5\end{array} \xrightarrow[\text{(Japp e Klingemann)}]{\text{formazione di osazone}} \begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 . NH . N : C \\ C_6H_5 . NH . N : C \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5\end{array}$$

Constatata la presenza di un gruppo immidico nel deidrobenzalfenilidrazone, volli studiare il comportamento di questa sostanza con l'acido nitroso. Le esperienze confermarono i risultati precedenti, dappoichè riuscii ad ottenere una sostanza oleosa che dava nettamente la reazione di Liebermann; questo nitrosoderivato non venne però analizzato, perchè non fu possibile ottenerlo sufficientemente puro. Ad un risultato affatto inatteso ed assai interessante condusse una delle esperienze con l'acido nitroso eseguita in condizioni che verranno descritti nella parte sperimentale. Si ottenne, insieme alla sostanza oleosa, un corpo che dal benzolo cristallizzava in bellissimi aghi gialli; tanto i risultati dell'analisi, quanto le altre proprietà di questo composto dimostrarono con evidenza *la sua identità col dibenzaldifenilidrotetrazone.*

I fenilidrotetrazoni ed i deidrofenilidrazoni sono dunque in grado, come le α- e le β-aldossime, di trasformarsi reciprocamente gli uni negli altri. Nel caso dei derivati del benzalfenilidrazone questa

trasformazione reciproca avviene secondo lo schema seguente :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ C_6H_5 . CH . N . N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ C_6H_5 . CH : N . N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ \quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \xrightarrow[\text{per azione del calore}]{} \\ \xleftarrow[\text{per azione dell'acido nitroso}]{} \end{array} \quad \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ C_6H_5 . CH : N . N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ C_6H_5 . NH . N : C \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Gli studî ulteriori sul comportamento dei prodotti di ossidazione coi diversi reagenti ci faranno conoscere probabilmente altre vie per effettuare la loro trasformazione reciproca.

Descrizione delle esperienze.

I. *Azione del cloruro di benzoile sul deidrobenzalfenilidrazone.*

Operai nelle condizioni che in base alle esperienze dell' anno scorso mi sembrarono le più favorevoli alla formazione del composto fusibile a 173°. Il miscuglio di deidrobenzalfenilidrazone (gr. 10) e cloruro di benzoile (gr. 20) fu riscaldato a b. m. per circa un'ora a 92-95°. Il prodotto della reazione fu, al solito, versato in molta acqua, cui si aggiunse del carbonato potassico. Dopo tre o quattro giorni di riposo l'olio nero si rapprese in una massa resinosa e semisolida che fu stemperata accuratamente ed in piccole porzioni con alcool freddo fino a completa eliminazione della materia resinosa bruna che si sciolse abbastanza facilmente nell'alcool. In tal modo si ebbe una polvere cristallina grigiastra, che fu fatta seccare all' aria. Fondeva verso 165°. Le esperienze precedenti avevano insegnato, che nella purificazione di questo prodotto è necessario escludere l'alcool caldo, perchè questo trasforma il composto fusibile a 173° in una sostanza con proprietà fisiche affatto diverse. Il solvente più adatto è in questo caso il benzolo: bisogna però operare con una quantità piuttosto grande di prodotto, perchè nella cristallizzazione, che deve essere ripetuta non meno di 6-8 volte, e nei lavaggi con benzolo freddo si va incontro a perdite considerevoli, a causa della facilità con cui il benzolo scioglie la sostanza anche a temperatura ordinaria. Io impiegai il prodotto grezzo ottenuto dal trattamento di 50 gr. di deidroben-

zalfenilidrazone ed ottenni circa 5 gr. di sostanza fusibile a 173°
chimicamente pura.

Però il rendimento in prodotto grezzo, dopo il lavaggio con alcool freddo, è piuttosto soddisfacente; esso ammonta a circa il 50 % della quantità teorica. Le porzioni di sostanza che si ricavarono dalle acque madri, eccetto quella ottenuta dal filtrato della prima cristallizzazione, erano abbastanza pure e furono impiegate in altre esperienze.

Per ripetute cristallizzazioni dal benzolo caldo si ebbe una polvere cristallina perfettamente bianca, che riscaldata rapidamente fuse a 172-173°,5 in un liquido trasparente. Se il riscaldamento del bagno di acido solforico ha luogo lentamente, la fusione non è netta, e la sostanza si comporta come un miscuglio; verso 170° fonde soltanto in parte, indi annerisce intensamente. Sembrerebbe, come se l'azione prolungata del calore producesse una trasformazione parziale della sostanza fusibile a 173° in un altro composto.

Del prodotto cristallizzato ripetutamente dal benzolo e fusibile nettamente a 172-173°,5 si fecero tre determinazioni di azoto, e cioè due con lo stesso materiale, la terza con sostanza proveniente da una seconda preparazione.

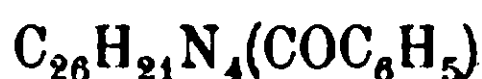
I risultati ottenuti furono i seguenti:

I. gr. 0,2773 di sostanza diedero cc. 25,1 di azoto misurati alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di 762 mm.
II. gr. 0,2537 di sostanza fornirono cc. 22,8 di azoto misurati alla temperatura di 16° ed alla pressione di 761 mm.
III. gr. 0,2723 di sostanza diedero cc. 24,6 di azoto misurati alla pressione di 763,5 mm. ed alla temperatura di 17°.

In 100 parti:

	trovato		
	I.	II.	III.
Azoto	10,55	10,49	10,53

Questi numeri non corrispondono a quelli richiesti dalla formola

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$$

di un derivato monobenzoilico del deidrobenzalfenilidrazone, per la quale si calcola per cento:

Azoto 11,33.

Questa sconcordanza è però dovuta semplicemente al fatto che il derivato benzoilico cristallizza con mezza molecola di benzolo; la formola

$$[C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)]_2 + C_6H_6$$

richiede per cento 10,50 di azoto, numeri che corrispondono benissimo a quelli trovati.

Determinai direttamente la quantità di benzolo di cristallizzazione, indi analizzai nuovamente la sostanza esente di benzolo; in tutte le determinazioni ottenni risultati concordanti. La determinazione del benzolo nella sostanza seccata precedentemente nel vuoto a temperatura ordinaria fu fatta nel solito apparecchio di Mitscherlich in corrente di anidride carbonica. Riscaldata all'aria in una stufa, la sostanza fonde già verso 120° con evidente decomposizione; in un ambiente di anidride carbonica la fusione ha luogo a temperatura molto più elevata, però verso 130° la sostanza imbrunisce sensibilmente. Nell'eseguire la determinazione del benzolo si ebbe perciò cura di mantenere la temperatura del bagno d'aria a 120-125°. In queste condizioni l'eliminazione del benzolo è assai lenta; per raggiungere il peso costante si dovette prolungare il riscaldamento per circa 20 ore.

Il risultato della determinazione fu il seguente:

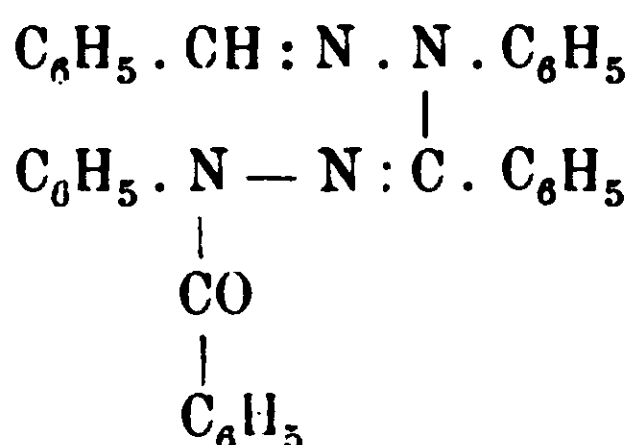
Gr. 0,6794 di sostanza, riscaldati fino a peso costante a 120-125° in corrente di anidride carbonica, perdettero gr. 0,0483 di benzolo.

In 100 parti:

	calcolato per $[C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)]_2+C_6H_6$	trovato
Benzolo	7,31	7,10

La sostanza esente di benzolo proveniente dalla determinazione precedente fu analizzata. La combustione e la determinazione di

azoto diedero numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . N - N : C . C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

del *monobenzoildeidrobenzalfenilidrazone.*

I. gr. 0,1090 di sostanza fornirono gr. 0,3202 di anidride carbonica e gr. 0,0532 di acqua.

II. gr. 0,2614 di sostanza diedero cc. 25,9 di azoto misurati alla temperatura di 20° ed alla pressione di 760 mm.

In 100 parti:

	calcolato per	trovato	
	$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$	I.	II.
C_{33}=396	80,16	80,11	—
H_{26}= 26	5,27	5,42	—
N_4 = 56	11,33	—	11,33
O = 16	3,24	—	—
494	100,00		

Il derivato benzoilico esente di benzolo, riscaldato rapidamente in tubicino, fonde anch'esso a 172-173°,5.

Il trattamento con alcool bollente diede risultati identici a quelli ottenuti l'anno scorso col prodotto contenente benzolo di cristallizzazione. Sciolsi alcuni grammi di sostanza esente di benzolo in molto alcool bollente, concentrai la soluzione a b. m. ed ottenni per raffreddamento una sostanza bianca aghiforme. Determinai contemporaneamente nello stesso bagno il punto di fusione di questa sostanza e di quella primitiva. Il derivato benzoilico cristallizzato da solo benzolo fondeva nettamente a 173° in un liquido trasparente che si anneriva verso 176°, il prodotto cristallizzato dall'alcool bollente non si alterava fino a 185°, poi incominciò ad imbrunire e fuse a 187-188° annerendosi intensamente.

Una determinazione di azoto nel prodotto di questa nuova preparazione confermò il risultato ottenuto l'anno scorso.

Gr. 0,2872 di sostanza diedero cc. 28,7 di azoto misurati alla pressione di mm. 762 ed alla temperatura di 20°.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{26}H_{21}N_4(CO.C_6H_5)$
Azoto	11,4	11,33

Resta così definitivamente dimostrato, che la sostanza fusibile a 187–188° ha la stessa composizione centesimale del monobenzoildeidrobenzalfenilidrazone.

Saponificazione del benzoildeidrobenzalfenilidrazone e della sostanza fusibile a 187–188°.

Il mezzo migliore per saponificare questi due prodotti è la potassa alcoolica.

5 gr. di benzoildeidrobenzalfenilidrazone furono sospesi in una soluzione di 4 gr. di potassa caustica in circa 100 cc. di alcool e riscaldati a ricadere per circa tre ore fino all'ebullizione. Nella quantità indicata di alcool non si sciolse nè il derivato benzoilico nè il prodotto di saponificazione. Quest'ultimo fu, dopo il raffreddamento , filtrato e lavato sul filtro prima con alcool e poi con acqua fino a reazione neutrs. La sostanza si presentava sotto forma di aghi finissimi, che si sciolsero nell'acido solforico concentrato con colorazione azzurra, e fusero, dopo una cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool , a 197–199°. Questo punto di fusione, il risultato dell'analisi e la colorazione con acido solforico dimostrano, che il prodotto della saponificazione è identico al deidrobenzalfenilidraz(ne.

Gr. 0,2060 di sostanza diedero cc. 26,6 di azoto misurati alla pressione di mm. 757 ed alla temperatura di 19°.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$
Azoto	14,7	14,4

Come secondo prodotto della saponificazione si (bbe acido benzoico fusibile a 121°.

A risultati identici condusse la saponificazione della sostanza fusibile a 187-188°, la quale a differenza del benzoildeidrobenzalfenilidrazone si sciolse completamente nella potassa alcoolica bollente. Dopo pochi minuti si separò rapidamente sotto forma di aghi bianchi finissimi il prodotto della saponificazione che al punto di fusione (198-199°) ed alla colorazione con acido solforico fu riconosciuto per deidrobenzalfenilidrazone.

L'identità fu confermata dal risultato dell'analisi.

Gr. 0,2121 di sostanza fornirono cc. 26,9 di azoto misurati alla pressione di mm. 757 ed alla temperatura di 21°.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{16}N_4$
Azoto	14,38	14,40

L'acido benzoico formatosi nella saponificazione fu anche in questo caso isolato ed identificato mediante il punto di fusione.

Il benzoildeidrobenzalfenilidrazone e la sostanza fusibile a 187-188° si sciolgono più difficilmente del deidrobenzalfenilidrazone in acido solforico concentrato, con cui non danno colorazioni caratteristiche.

Quale sia la causa della diversità delle due sostanze fusibili rispettivamente a 187-188° ed a 172-173°,5 non si può per ora dire con certezza. Il risultato della saponificazione dimostra in ogni caso, che il composto a punto di fusione più elevato è anch' esso un derivato monobenzoilico del deidrobenzalfenilidrazone.

II. *Azione dell'anidride acetica e del cloruro di acetile sul deidrobenzalfenilidrazone.*

Il deidrofenilidrazone reagisce facilmente tanto con l' anidride acetica, quanto col cloruro di acetile, fornendo in entrambi i casi lo stesso prodotto, la cui purificazione fu sul principio alquanto laboriosa a causa delle sostanze resinose che si formano in quantità piuttosto rilevanti. Queste possono essere però eliminate facilmente operando nel modo seguente.

In un bagno di paraffina si riscaldano a 110-115° per circa tre ore 10 gr. di deidrobenzalfenilidrazone con un grande eccesso di anidride acetica (circa 40 gr.). La sostanza si sciolse a caldo len-

tamente, dando un liquido denso, rosso-bruno, che dopo il raffreddamento fu diluito con circa cinque volte il suo volume di alcool ed abbandonato in un cristallizzatojo all' evaporazione spontanea. Il derivato acetilico si separò lentamente sotto forma di grossi cristalli bianchi prismatici, che dopo due giorni vennero filtrati e lavati sul filtro con alcool. Da una soluzione concentrata in alcool bollente la sostanza precipita sotto forma di un olio giallognolo che per raffreddamento si rapprende in una massa compatta. Si ha invece una buona cristallizzazione, sciogliendo la sostanza in alcool a blando calore ed aggiungendo alla soluzione tanto alcool da avere un liquido che a temperatura ordinaria rimane perfettamente limpido. Da questa soluzione, abbandonata all'evaporazione spontanea, il derivato acetilico si separa lentamente in cristalli prismatici colorati leggermente in giallo e fusibili senza decomposizione a 124-125°. Questo punto di fusione non s'innalzò per successive cristallizzazioni dall'alcool.

L'analisi diede i seguenti risultati:

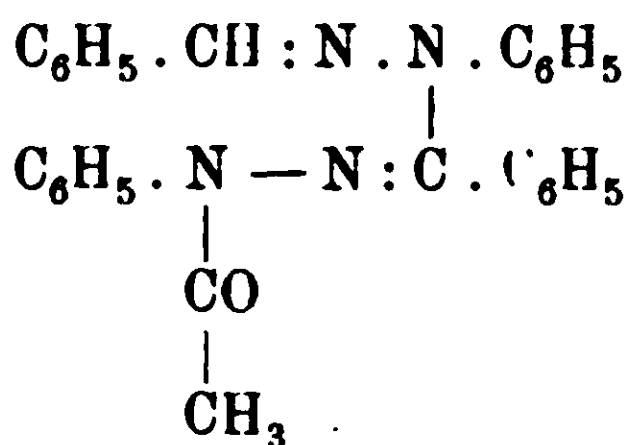
I. gr. 0,2112 di sostanza fornirono gr. 0,6014 di anidride carbonica e gr. 0,1052 di acqua.

II. gr. 0,2028 di sostanza diedero cc. 23,5 di azoto misurati alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 20°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{26}H_{21}N_4(CO.CH_3)$	trovato I.	trovato II.
$C_{28}=336$	77,78	77,66	—
$H_{24}=24$	5,56	5,52	—
$N_4=56$	12,96	—	13,2
$O=16$	3,70	—	—
432	100,00		

Il *monoacetildeidrobenzalfenilidrazone*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.N-N:C.C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

si scioglie bene in etere acetico; da un miscuglio di etere acetico e ligroina si separa in bei cristalli bianchi prismatici e lucenti, che fondono anch'essi a 124-125°,5. Alla stessa temperatura fonde la sostanza che si forma per azione del cloruro di acetile sul deidrobenzalfenilidrazone. L' esperienza fu eseguita riscaldando a b. m. a ricadere il deidrobenzalfenilidrazone (10 gr.) con un grande eccesso di cloruro di acetile (40 gr.); la sostanza si sciolse completamente, dando un liquido giallognolo, che in seguito divenne rosso-bruno. Cessata la reazione, si fece evaporare a temperatura ordinaria l' eccesso di cloruro di acetile in un grande essiccatore contenente acido solforico e potassa in pezzi, e si ebbe un residuo amorfo, pastoso, che fu stemperato con alcool freddo, indi ricristallizzato dall'alcool nel modo suindicato.

L' analisi confermò l' identità di questa sostanza col derivato monoacetilico del deidrobenzalfenilidrazone.

Gr. 0,1022 di sostanza diedero cc. 11,4 di azoto misurati alla pressione di mm. 763 ed alla temperatura di 15°.

In 100 parti :

	calcolato per $C_{26}H_{21}N_4(CO . CH_3)$	trovato
Azoto	12,96	13,11

Saponificazione dell'acetildeidrobenzalfenilidrazone.

Operai anche in questo caso con potassa alcoolica. Il derivato acetilico si sciolse facilmente all'ebullizione; dopo circa un' ora di riscaldamento incominciò a separarsi il prodotto della saponificazione sotto forma di aghi bianchi finissimi, che vennero lavati sul filtro e poi cristallizzati da un miscuglio di benzolo ed alcool. La sostanza fondeva a 197-199° ed aveva tutte le altre proprietà del deidrobenzalfenilidrazone.

L'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,1749 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto misurati alla temperatura di 21° ed alla pressione di mm. 764.

In 100 parti :

	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$	trovato
Azoto	14,4	14,7

III. *Trasformazione del deidrobenzalfenilidrazone in dibenzaldifenilidrotetrazone.*

Il deidrobenzalfenilidrazone reagisce con grande facilità con l'acido nitroso, ma in tutte le esperienze, eseguite in condizioni differenti, si ebbe sempre una materia oleosa incristallizzabile, che però dava nettamente la reazione dei nitroso-composti. Descrivo con qualche dettaglio solamente l'esperienza, in cui si ottenne insieme alla sostanza oleosa, un corpo ben cristallizzato che fu riconosciuto per dibenzaldifenilidrotetrazone.

Si sospesero 8 gr. di deidrobenzalfenilidrazone, cristallizzato ripetutamente dal benzolo. in circa 200 cc. di cloroformio, si aggiunsero 20 cc. di acido acetico glaciale, indi 2 gr. di nitrito sodico sciolto nella più piccola quantità possibile di acqua. Dopo l'aggiunta del nitrito il liquido giallo divenne immediatamente rosso-bruno e si riscaldò leggermente; esso fu agitato fortemente per circa un'ora, lasciato a sè per tre giorni in vaso chiuso e poi versato in un cristallizzatojo, dove fu fatto svaporare spontaneamente. Dalla soluzione concentrata, insieme alla materia oleosa, si separò in piccola quantità una sostanza cristallina fioccosa, che fu filtrata e lavata sul filtro ripetutamente con alcool. Se invece di operare in questo modo, si concentra la soluzione cloroformica a b. m., la sostanza cristallina si resinifica in massima parte. Per cristallizzazione dal benzolo bollente si ebbero degli aghi gialli finissimi, che all'analisi diedero i seguenti risultati:

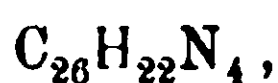
I. gr. 0 2520 di sostanza diedero gr. 0,7402 di anidride carbonica e gr. 0,1342 di acqua.

II. gr. 0,1522 di sostanza fornirono cc. 20 di azoto misurati alla pressione di mm. 761 ed alla temperatura di 25°.

In 100 parti:

	trovato
Carbonio	80,11
Idrogeno	5,91
Azoto	14,67

Questi numeri corrispondono a quelli richiesti dalla formola

$$C_{26}H_{22}N_4,$$

per la quale si calcola per cento :

Carbonio	80,00
idrogeno	5,60
Azoto	14,40

I risultati dell' analisi e le proprietà della sostanza dimostrano con evidenza la sua identità col dibenzaldifenilidrotetrazone. Il prodotto della reazione fra acido nitroso e deidrobenzalfenilidrazone è poco solubile nel benzolo bollente, da cui si separa in aghi gialli setacei. La sua soluzione nell' acido solforico concentrato è colorata intensamente in azzurro ed anche il comportamento col calore è identico a quello dell'idrotetrazone. Determinai nello stesso bagno contemporaneamente il punto di fusione della sostanza ottenuta con l'acido nitroso e dell' idrotetrazone preparato dal benzalfenilidrazone con nitrito di amile e ricristallizzato ripetutamente dal benzolo bollente. Immergendo le due sostanze in un bagno riscaldato precedentemente a 200^0 circa, esse fusero entrambe a 179-181^0. La fusione avvenne con tutti i fenomeni caratteristici descritti nel lavoro pubblicato l'anno scorso; osservai cioè, che le sostanze fondevano con sviluppo di gas e venivano lanciate con violenza nella parte superiore del tubicino, ove immediatamente si risolidificavano.

Resta così dimostrato, che il deidrobenzalfenilidrazone per l'azione dell' acido nitroso è capace di trasformarsi in dibenzaldifenilidrotetrazone, il quale alla sua volta si trasforma per azione del calore nel deidrofenilidrazone, come già dimostrai l'anno scorso.

IV. *Azione dell'anidride acetica sul dibenzaldifenilidrotetrazone.*

Mentre il deidrobenzalfenilidrazone fornisce, come abbiamo visto, un derivato acetilico ben cristallizzato per azione dell' anidride acetica, il difenilidrotetrazone reagisce nelle stesse condizioni in modo affatto diverso. Se si riscaldano in un bagno di paraffina 5 gr. di idrotetrazone con 20 gr. di anidride acetica, non si osserva fino a 130^0 nessun fenomeno. La sostanza rimane indisciolta, mentre il deidrobenzalfenilidrazone nella stessa quantità di anidride si scioglie completamente a 110-115^0 senza sviluppo di gas.

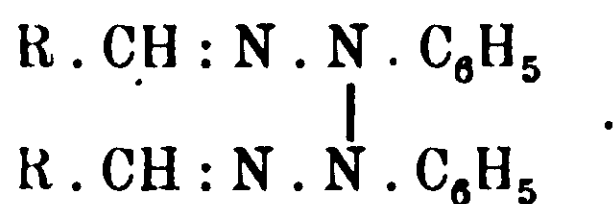
A 135-140° l' idrotetrazone si scioglie lentamente, ma contemporaneamente si decompone con forte sviluppo di azoto. Quando la sostanza è tutta disciolta, lo svolgimento del gas cessa immediatamente pur rimanendo costante la temperatura del bagno.

Il prodotto della reazione era un liquido denso quasi nero, da cui non fu possibile ricavare nemmeno tracce di sostanza cristallina. La massa fu trattata in diversi modi, ma in ultima analisi si ebbe sempre una materia nera, peciosa ed incristallizzabile. A differenza del deidrobenzalfenilidrazone il dibenzaldifenilidrotetrazone subisce dunque per riscaldamento con anidride acetica, una totale decomposizione.

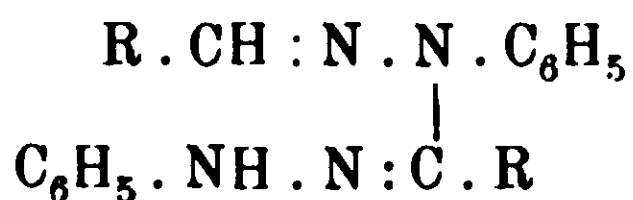
I fatti che comunicherò nella nota seguente, dimostrano come questi due isomeri si comportino in modo diverso anche col cloruro di benzoile. Le esperienze sull' azione del cloruro di acetile sul dibenzaldifenilidrotetrazone sono in corso.

In una base ai risultati delle esperienze descritte in questa memoria e nel lavoro seguente sul dibenzaldifenilidrotetrazone è ora possibile assegnare le relative formolo di costituzione alla maggior parte dei prodotti di ossidazione ottenuti di recente e già descritti in un lavoro precedente.

Come venne da me dimostrato, i quattro idrazoni sottoposti all'ossidazione, cioè il m-nitrobenzalfenilidrazone, l'anisalfenilidrazone, il cuminalfenilidrazone ed il furfuralfenilidrazone forniscono tutti i corrispondenti idrotetrazoni, che hanno proprietà completamente analoghe a quelle del dibenzaldifenilidrotetrazone. A questi composti compete dunque, senza dubbio, la formola generale

$$\begin{array}{l} R.CH:N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ R.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

Una certa difficoltà presenta la definizione degli altri prodotti di ossidazione descritti nel lavoro già citato. Questa difficoltà proviene dal fatto, che del m-nitrobenzalfenilidrazone e del cuminalfenilidrazone, oltre i corrispondenti fenilidrotetrazoni, si conoscono rispettivamente due altri prodotti di ossidazione isomeri, e pel

momento non si può stabilire con certezza, a quali di questi debba. attribuirsi la formola generale

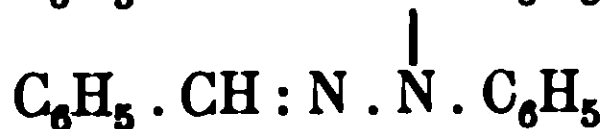
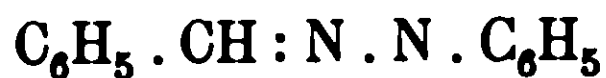
$$\begin{array}{l} R.CH:N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.N:C.R \end{array}$$

dei deidrofenilidrazoni.

In un lavoro precedente stabilii di chiamare *deidrofenilidrazoni* le sostanze che insieme ai fenilidrotetrazoni si formano direttamente nell'ossidazione degli idrazoni, ed *isodeidrofenilidrazoni* i composti che si ottengono per azione del calore sugli idrotetrazoni e che risultano differenti dalle sostanze ottenute insieme a questi ultimi nell'ossidazione. Questa classificazione ha però evidentemente dell'arbitrario e non può servirci di base per assegnare le formolo di struttura ai composti in questione, dappoichè i due prodotti fusibili a 244-245° ed a 215-219°, che rispettivamente si ottengono dal di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone e dal dicuminaldifenilidrotetrazone per trasposizione molecolare e che vennero chiamati isodeidro-m-nitrobenzalfenilidrazone ed isodeidrocuminalfenilidrazone potrebbero, allo stato attuale delle nostre conoscenze, essere ascritti con egual diritto alla classe dei deidrofenilidrazoni tanto più, che le esperienze coi derivati del benzalfenilidrazone e dell'anisalfenilidrazone hanno dimostrato, come i deidrofenilidrazoni si possano realmente ottenere per azione del calore sui difenilidrotetrazoni.

Per stabilire con certezza le formolo di struttura degli isomeri degli idrotetrazoni è dunque necessario studiare il comportamento dei singoli prodotti con i reagenti, analogamente a quanto è stato fatto col deidrobenzalfenilidrazone. Uno studio così dettagliato non è invece necessario per stabilire, se una sostanza appartenga, o meno, alla classe degli idrotetrazoni, perchè questi corpi si riconoscono con grande facilità alla forma cristallina, al colore, alla poca solubilità in benzolo, alla reazione caratteristica con acido solforico concentrato e particolarmente alla proprietà di trasformarsi in composti isomeri per azione del calore.

Facendo le opportune riserve per quanto riguarda i deidrofenilidrazoni derivanti dall'aldeide m-nitrobenzoica e dal cuminolo, riunisco intanto nella seguente tabella, con le relative formolo di

struttura, i fenilidrotetrazoni ed i deidrofenilidrazoni che ho finora preparato.

Difenilidrotetrazoni

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

Dibenzaldifenilidrotetrazone

p. di f. 180°

Deidrofenilidrazoni

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . NH . N : C . C_6H_5 \end{array}$$

Deidrobenzalfenilidrazone

p. di f. 198 - 200°

$$\begin{array}{l} NO_2 . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ NO_2 . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

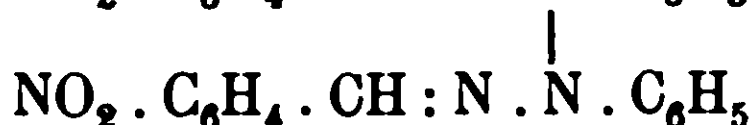
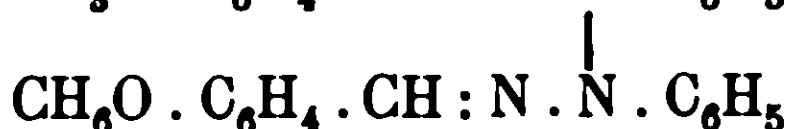
Di-m-nitrobenzaldifenilidrotetrazone

p. di f. 148°

$$\begin{array}{l} NO_2 . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ \quad C_6H_6 . NH . N : C.C_6H_4.NO_2 \end{array}$$

Deidro-m-nitrobeozalfenilidrazone

p. di f. 198 - 194°

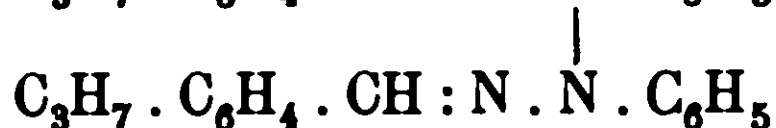
$$\begin{array}{l} CH_3O . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_6O . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

Dianisaldifenilidrotetrazone

p. di f. 152°

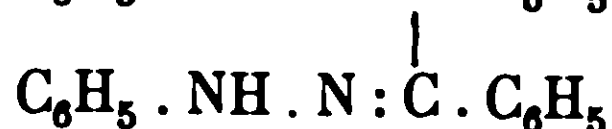
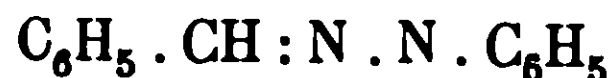
$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH : N.N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \quad C_6H_5. NH.N : C.C_6H_4. OCH_3 \end{array}$$

Deidroanisalfenilidrazone

p. di f. 190°

$$\begin{array}{l} C_3H_7 . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ C_3H_7 . C_6H_4 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

Dicnmiualdifenilidrotetrazone

p. di f. 156,5 - 157°,6

oppure 159,5 - 160°

$$\begin{array}{l} C_3H_7 . C_6H_4 . CH : N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ \quad C_6H_5 . NH . N : C.C_6H_4.C_3H_7 \end{array}$$

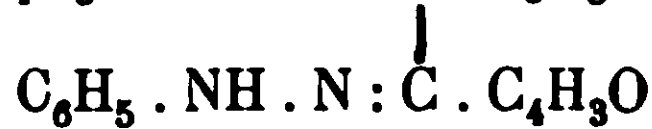
Deidroeuminalfenilidrazone

p. di f. 151,5 - 162°

$$\begin{array}{l} C_4H_3O . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ C_4H_3O . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

Difurfuraldifenilidrotetrazone

p. di f. 185 - 186°

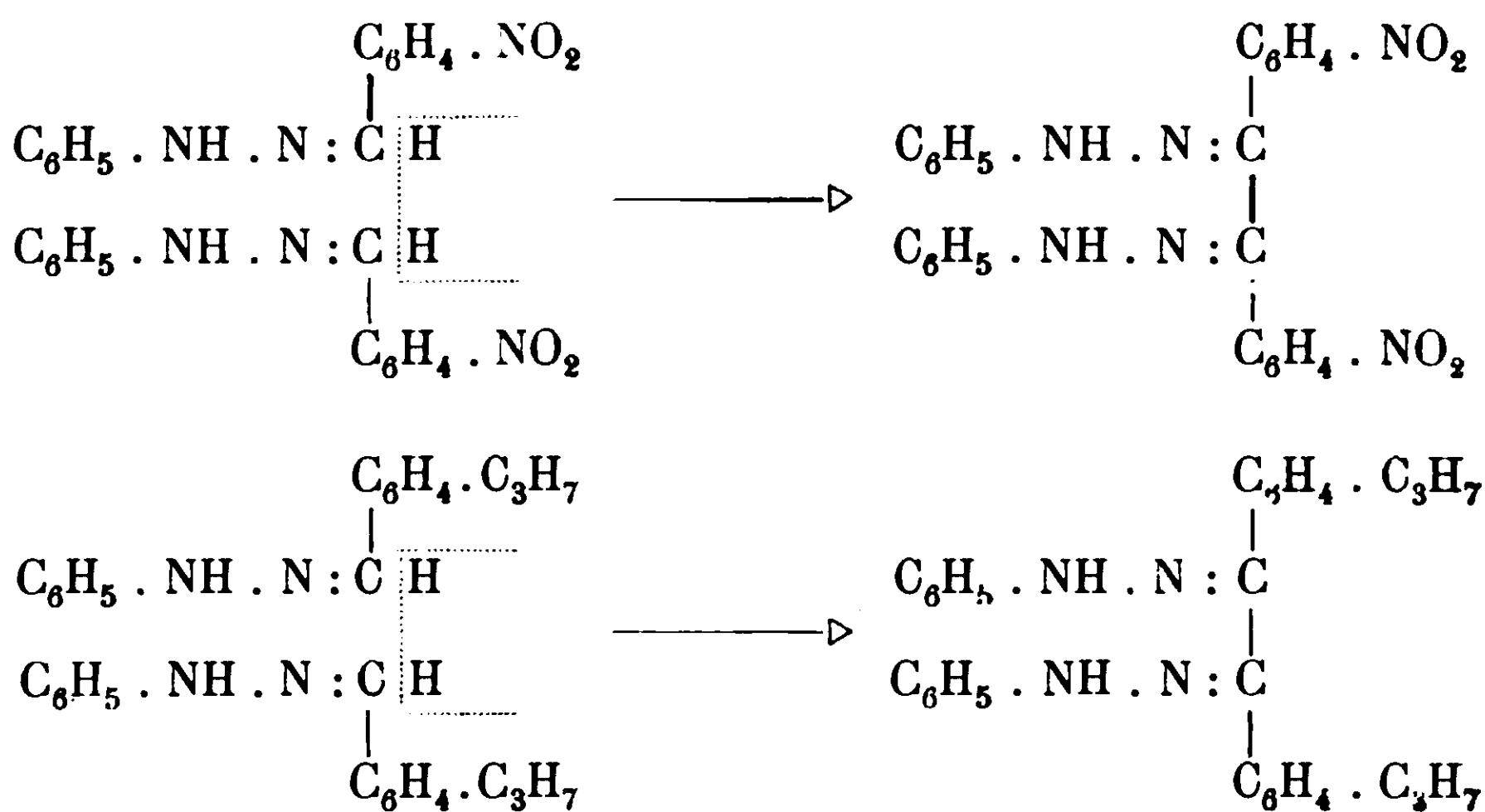
$$\begin{array}{l} C_4H_3O . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5 . NH . N : C . C_4H_3O \end{array}$$

Deidrofurfuralfenilidrazone

p. di f. 167 - 158° oppure 159 - 161°

Restano ancora a definirsi i due prodotti fusibili a 244-245° e 215-219° che si ottengono per azione del calore rispettivamente sul di-ni-nitrobeuzaldifenilidrotetrazone e sul dicuminaldifenilidrote-

trazone e che vennero ascritti alla classe degli isodeidrofenilidrazoni. Come ho già fatto rilevare, è possibile che queste sostanze siano invece dei veri deidrofenilidrazoni e che i loro isomeri fusibili rispettivamente a 193-194^0 e 151,5-152^0 (vedi tabella precedente) rappresentino prodotti di sostituzione dell'osazone del benzile, formatisi secondo la reazione di Japp e Klingemann per sdoppiamento di due atomi di idrogeno aldeidico da due molecole di m-nitrobenzalfenilidrazone e di cuminalfenilidrazone secondo gli schemi :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . NH . N : \overset{\displaystyle C_6H_4 . NO_2}{\overset{|}{C}} H \\ C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle C_6H_4 . NO_2}{\underset{|}{C}} H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 . NH . N : \overset{\displaystyle C_6H_4 . NO_2}{\overset{|}{C}} \\ | \\ C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle C_6H_4 . NO_2}{\underset{|}{C}} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . NH . N : \overset{\displaystyle C_6H_4 . C_3H_7}{\overset{|}{C}} H \\ C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle C_6H_4 . C_3H_7}{\underset{|}{C}} H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 . NH . N : \overset{\displaystyle C_6H_4 . C_3H_7}{\overset{|}{C}} \\ | \\ C_6H_5 . NH . N : \underset{\displaystyle C_6H_4 . C_3H_7}{\underset{|}{C}} \end{array}$$

Naturalmente non è esclusa la possibilità, che queste formole dibenziliche competano invece alle sostanze fusibili a 244-245^0 ed a 215-219^0. Se ciò fosse vero, i difenilidrotetrazoni sarebbero in grado di trasformarsi per l'azione del calore non solamente in deidrofenilidrazoni, come io ho già dimostrato, ma in certi casi anche in osazoni.

Le ricerche sul comportamento delle sostanze summenzionate con i diversi reagenti saranno continuate.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1897

Azione dell' idrossilammina sui chetoni del tipo R.CH:CH.CO.CH:CH.R;

di GAETANO MINUNNI.

Le ricerche sull'azione dell'idrossilammina sui chetoni, nei quali i due radicali uniti al carbonile sono identici fra di loro, hanno un' importanza teorica affatto speciale, dappoichè la scoperta di due ossime isomere di un chetone simmetrico escluderebbe senz'altro le diverse ipotesi stereochimiche, in base alle quali si è tentato finora di interpretare gli interessanti fenomeni d'isomeria che presentano i composti ossimici.

Come è noto, tanto Hantzsch e Werner, quanto V. Meyer e K. Auwers ammettono, che le ossime isomere abbiano la stessa costituzione chimica, e che l' isomeria sia dovuta alla diversa posizione che l' ossidrile o l' atomo d' idrogeno del gruppo ossimico possono occupare nello spazio rispetto ai due radicali uniti all'atomo di carbonio del carbonile, come si scorge facilmente dagli schemi geometrici seguenti :

(secondo Hantzsch e Werner)

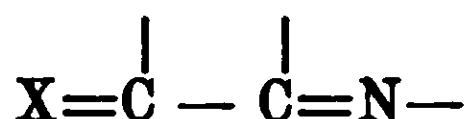
(secondo Meyer ed Auwers).

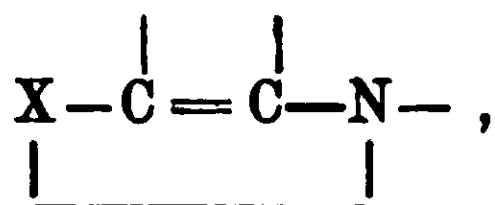
Non mi fermo sul significato di queste configurazioni, sia perchè esso è oramai noto a tutti gli studiosi, sia perchè fu già esposto ripetutamente da me stesso in diversi lavori che sulle isomerie delle ossime pubblicai a suo tempo in questa Gazzetta.

Secondo queste interpretazioni sono possibili di ogni aldeide e di ogni chetone asimmetrico due ossime isomere, è invece inam-

missibile l'esistenza di due ossime isomere di un chetone simmetrico.

È poi noto, come sulla causa dell'isomeria delle ossime abbia anch'io enunciato alcuni anni or sono un'ipotesi, la quale, a differenza di tutte le altre, spiega i casi di isomeria ben definiti scoperti finora nella classe delle ossime e degli idrazoni senza ricorrere alla stereochimica, ammettendo cioè, che agli isomeri in questione competa una costituzione differente. Secondo questa ipotesi ogni chetossima, sia essa simmetrica od asimmetrica, può esistere in due modificazioni, quando contiene la catena

$$X{=}\overset{|}{C}-\overset{|}{C}{=}N-$$

la quale, trasformandosi per trasposizione molecolare nella catena

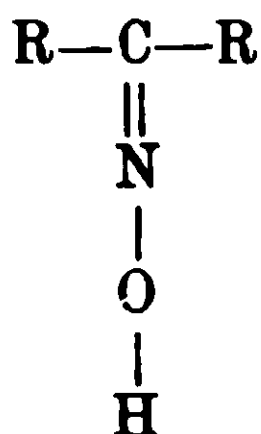
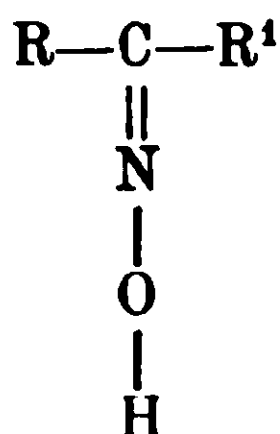
$$\underline{X-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-N}-\ ,$$

dà luogo alla formazione delle isoossime.

Di nessun chetone simmetrico si conoscono finora due ossime isomere. Ma, come feci già rilevare in una pubblicazione precedente [1], questa mancanza non può, per diversi motivi, essere considerata come un argomento contro la mia ipotesi ed in favore delle interpretazioni stereochimiche. Anzitutto i chetoni simmetrici finora studiati in questo senso sono in numero limitatissimo, e le ricerche sono state condotte in modo affatto superficiale. In secondo luogo la mia ipotesi, senza escludere in modo assoluto la possibilità della esistenza di ossime isomere simmetriche, tiene conto della influenza che la simmetria delle molecole potrebbe esercitare sui fenomeni d'isomeria.

Ecco quanto scrissi in proposito nel lavoro pubblicato cinque anni or sono:

" Io ammetto, che le isochetossime contenenti il nucleo laterale " si formino per trasposizione molecolare dalle ossime normali contenenti il gruppo (= C = NOH). Ora è evidente, che per l'in-

[1] Gazz. chim. ital., 1892, vol. XXII, II, 191.

„ fluenza che esercita sulla stabilità dei corpi la simmetria della
„ loro struttura, lè ossime simmetriche

„ debbano necessariamente opporre agli agenti atti a produrre la
„ trasposizione una resistenza maggiore di quella che sono in grado
„ di opporre le ossime asimmetriche

„ Nulla c'impedisce però di ritenere come possibile, che in condi-
„ zioni opportune di esperienza si riesca o prima o poi ad ottenere
„ due ossime isomere dai chetoni simmetrici, nonchè tre ossime
„ isomere dai chetoni aromatici asimmetrici „.

E fin d' allora iniziai insieme al dottor Ortoleva delle ricerche sistematiche ed accurate sull'azione dell'idrossilammina sui chetoni simmetrici, le quali sfortunatamente non poterono progredire come era mio desiderio, sia per le difficoltà sperimentali che l'argomento presenta, sia perchè le sostanze che meglio si presterebbero ad un tale studio sono poco accessibili, sia anche per altre ragioni affatto indipendenti dalla mia volontà. Ma in questi ultimi anni non ho mai perduto di vista questo importantissimo argomento, e dopo che il dottor Ortoleva, nell'interesse della sua carriera, abbandonò questo laboratorio, continuai da solo le ricerche nel senso suindicato, sulle quali non pubblicai nulla finora, perchè desideravo dapprima giungere ad un risultato definitivo. Ma di recente A. Claus, spinto da concetti teorici diversi dai miei, ha iniziato delle ricerche

sull' azione dell' idrossilammina su taluni chetoni che hanno una certa analogia con quelli dalla formola generale

$$R . CH : CH . CO . CH : CH . R ,$$

sui quali avevo particolarmente fissato la mia attenzione. Ciò mi costringe ad esporre i risultati finora ottenuti che però sono ancora molto incompleti.

I chetoni simmetrici

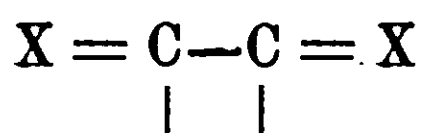
$$R . CH : CH . CO . CH : CH . R$$

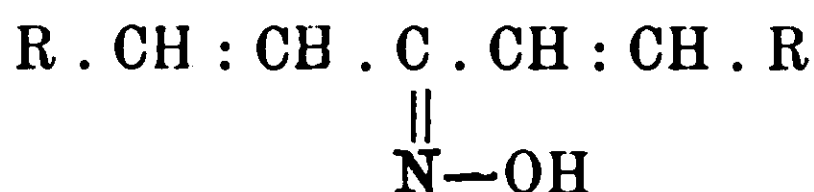
non sono fra quelli che meglio si prestano a risolvere la questione, cui ho precedentemente accennato, perchè, a differenza del benzofenone e dei benzofenoni sostituiti simmetrici, contengono i doppi legami nella catena laterale, i quali, come è noto, provocano la trasformazione delle ossime in sostanze isomeriche di tutt'altra natura che non contengono più il gruppo ossimmidico.

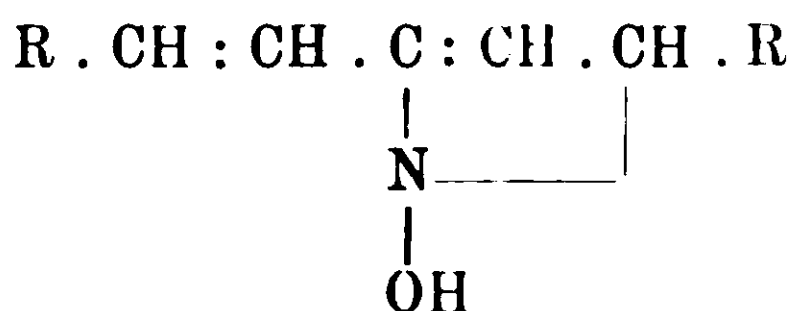
Fra i chetoni simmetrici contenenti la catena

$$\begin{array}{c} X = C - C = X \\ \quad | \quad\; | \end{array}$$

quelli dalla formola

$$R . CH : CH . CO . CH : CH . R$$

offrono però il vantaggio di essere molto facilmente accessibili, perchè, come ha mostrato Claisen, si ottengono con ottimo rendimento per condensazione di due molecole di un' aldeide con una molecola di acetone. Ora, essendo mia intenzione eseguire delle ricerche sistematiche sull' azione dell' idrossilammina sui chetoni simmetrici, credetti opportuno di prendere in considerazione anche questi chetoni non saturi, i quali, essendo simmetrici, non dovrebbero, secondo le ipotesi stereochimiche, fornire ossime isomere. Queste sono invece previste dalla mia ipotesi, dappoichè un'ossima dalla formola

$$\begin{array}{c} R . CH : CH . \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N-OH}{C} . CH : CH . R \end{array}$$

potrebbe trasformarsi, per la presenza del doppio legame fra gli atomi di carbonio β e γ rispetto all'atomo dell'azoto, in un isomero dalla formola

$$\begin{array}{l} R\,.\,CH : CH\,.\,\overset{}{C} : CH\,.\,CH\,.\,R \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\; N\text{———}\!\!\!\!\!\!\! \quad\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\; OH \end{array}$$

Le prime esperienze furono eseguite col

Dibenzalacetone,

$$C_6H_5\,.\,CH : CH\,.\,CO\,.\,CH : CH\,.\,C_6H_5\,.$$

che preparai secondo le indicazioni di Claisen ([1]) per condensazione di due molecole di aldeide benzoica con una molecola di acetone. La condensazione mediante l'idrato sodico al 10 $^0/_0$ mi diede migliori risultati di quella effettuata per mezzo dell'acido solforico. Impiegai sempre chetone ricristallizzato dall'alcool e fusibile esattamente a 112°. Operando secondo i metodi comunemente seguiti per la preparazione delle ossime, cioè per riscaldamento del chetone con cloridrato di idrossilammina in soluzione alcoolica, oppure per trattamento a temperatura ordinaria in soluzione fortemente alcalina non ottenni risultati soddisfacenti, dappoichè in queste condizioni la reazione conduce a sostanze resinose, che ancora non sono riuscito a purificare. Non ho però perduto completamente la speranza di giungere anche per le vie suindicate a prodotti analizzabili, e mi propongo perciò di riprendere quanto prima lo studio di queste reazioni.

Prodotti ben cristallizzati ottenni invece, trattando il dibenzalacetone con idrossilammina in condizioni affatto speciali. Finora sono riuscito ad isolare ben quattro sostanze che si differenziano non solo per le proprietà fisiche, ma anche per il comportamento chimico.

Descrivo anzitutto le esperienze eseguite a temperatura ordinaria.

([1]) Annalen der Chemie, vol. 223, 141.

Se in un mortajo si mescolano intimamente 5 gr. di dibenzalacetone e 2,5 gr. di cloridrato di idrossilammina, si sospende il miscuglio in circa 40 cc. di alcool e si abbandona la massa a temperatura ordinaria avendo cura di agitarla di tanto in tanto, si osserva, che a poco a poco le laminette del chetone scompajono e dopo una diecina di giorni in luogo del miscuglio di cloridrato e chetone si trova sospesa nell'alcool una sostanza bianca cristallina che al microscopio appare costituita da minutissimi cristalli aghiformi, fra cui non si osservano più nemmeno traccio di laminette. La sostanza, lavata ripetutamente con alcool sul filtro e seccata all'aria, fondeva a 122–130°. Dopo una cristallizzazione dall'alcool caldo il punto di fusione s'innalzò fino a 142–144° e rimase costante.

L'analisi del prodotto così purificato fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,1902 di sostanza fornirono gr. 0,5731 di anidride carbonica e gr. 0,1011 di acqua.

II. gr. 0,1491 di sostanza fornirono gr. 0,4489 di anidride carbonica e gr. 0,0811 di acqua.

III. gr. 0,1753 di sostanza diedero cc. 9,2 di azoto misurati alla temperatura di 27°,5 ed alla pressione di mm. 764.

IV. gr. 0,1877 di sostanza diedero cc. 10 di azoto misurati alla pressione di mm. 764 ed alla temperatura di 28°.

In 100 parti:

	trovato			
	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	82,12	82,11	—	—
Idrogeno	5,90	6,04	—	-
Azoto	—	—	5,80	5,88

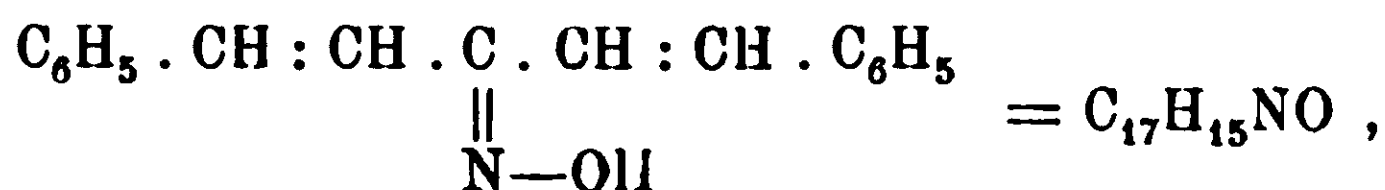
Questi numeri conducono alla formola

$$C_{17}H_{15}NO,$$

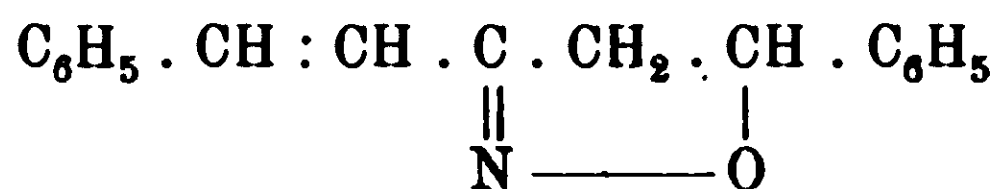
per la quale si calcola per cento:

Carbonio	204	81,92
Idrogeno	15	6,02
Azoto	14	5,63
Ossigeno	16	6,43
	249	100,00

Quantunque la sostanza fusibile a 142–144° abbia la composizione di un corpo costituito secondo la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,CH:CH\,.\,\underset{\displaystyle \overset{\|}{N}-OH}{C}\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5 \end{array} = C_{17}H_{15}NO\ ,$$

pure non credo, che essa sia l' ossima del dibenzalacetone. Un esame accurato delle sue proprietà chimiche non è stato ancora fatto; non si sa ancora, se essa sia in grado di reagire coi cloruri acidi e con le anidridi, e se si possa sdoppiare per idrolisi in chetone ed idrossilammina. La sostanza è però insolubile negli alcali, il chè non parla in favore della sua natura ossimica.

È invece molto probabile, che la sostanza fusibile a 142–144° si sia formata per trasposizione molecolare dell'ossima del dibenzalacetone e che sia un derivato del diidroisossazolo costituito secondo la formola

$$C_6H_5\,.\,CH:CH\,.\,\underset{\displaystyle \overset{\|}{N}\text{———}}{C}\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle \overset{|}{O}}{CH}\,.\,C_6H_5$$

che dò però con riserva.

La sostanza si scioglie abbastanza bene nell' alcool caldo, da cui si separa per raffreddamento in bellissimi aghi riuniti a ciuffi. Si scioglie facilmente nel benzolo bollente e nel cloroformio; è poco solubile a freddo nell' acido acetico glaciale, vi si scioglie bene a caldo. È insolubile nell'acido cloridrico concentrato.

Un corpo con le proprietà caratteristiche di un'ossima fu invece ottenuto dalle acque madri primitive della sostanza precedente. Lasciando svaporare spontaneamente all'aria queste acque, rimane un olio denso giallo che, trattato con potassa diluita, in parte si scioglie, in parte si rapprende in una massa compatta amorfa che molto probabilmente è la sostanza fusibile a 142–144° impura. Acidificando la soluzione alcalina con acido cloridrico, precipita una piccolissima quantità di materia amorfa che si ridiscioglie negli alcali e che fu eliminata per filtrazione. Il filtrato contiene un' altra sostanza solubile tanto negli acidi quanto negli idrati alcalini; essa può essere isolata, saturando con idrato potassico la

soluzione acida e facendo passare nel liquido alcalino una corrente di anidride carbonica. Precipitò una sostanza bianca, fioccosa, solubile in etere che è evidentemente un' ossima. I tentativi fatti finora per ottenere questo corpo chimicamente puro sono rimasti infruttuosi, a causa della grande facilità, con cui esso si trasforma in un nuovo composto che non si scioglie più negli alcali. Così se si estrae la sostanza precipitata con anidride carbonica con etere, e si svapora la soluzione eterea a temperatura ordinaria, si ottiene un residuo oleoso solubile a freddo nell' alcool. Dalla soluzione alcoolica, diluita con acqua fino a leggiero intorbidamento e filtrata, si separa lentamente una sostanza in aghi bianchi completamente insolubili negli alcali.

Dopo una seconda cristallizzazione, dall'alcool diluito la sostanza fuse a 164-165° con sviluppo di gas ; essa è dunque diversa da quella precedentemente descritta, fusibile a 142-144° che è il prodotto principale della reazione fra cloridrato d' idrossilammina e dibenzalacetone a temperatura ordinaria in presenza di alcool.

La sostanza solubile negli alcali si forma in quantità piccolissima; per questo motivo non sono stato ancora nemmeno in grado di fare un' analisi completa del prodotto fusibile a 164-165° che da essa si ottiene nel modo suindicato.

Come ho precedentemente accennato, riscaldando il chetone con cloridrato di idrossilammina in soluzione alcoolica, si forma una materia resinosa, amorfa che finora non sono riuscito a purificare; prodotti ben cristallizzati si ottengono invece, se si opera in presenza di acetato sodico. In queste condizioni la reazione procede però in tutt'altro senso.

Sciolsi separatamente in alcool a blando calore 10 gr. di dibenzalacetone, 5 gr. di cloridrato di idrossilammina e 12 gr. di acetato sodico cristallizzato; nella soluzione del chetone versai dapprima quella del cloridrato e poi quella dell'acetato, agitai e senza separare il cloruro sodico formatosi, unii il pallone ad un refrigerante ascendente e riscaldai la massa a ricadere a b. m. In questa reazione si formano due sostanze che si possono separare in base alla loro diversa solubilità in alcool; bisogna però evitare che esse cristallizzino insieme dal liquido originario e perciò è bene operare in soluziono alcoolica piuttosto diluita. Per le proporzioni suindicate è necessario impiegare per lo meno 250 cc. di alcool; in tal

modo si separa la sostanza meno solubile, che è il prodotto principale della reazione, inquinato solamente da tracce della sostanza più solubile.

Dopo cinque ore circa di riscaldamento filtrai il liquido ancora caldo in un cristallizzatojo, ove fu abbandonato all' evaporazione spontanea per circa due giorni. Si separarono lentamente dei bellissimi cristalli bianchi, prismatici, pesanti, che, lavati sul filtro con alcool e seccati all' aria, fondevano a 196-197° con leggiero sviluppo di gas. Il punto di fusione costante del prodotto cristallizzato ripetutamente dall' alcool è 200,5-202°. La sostanza fonde senza decomposizione; è pochissimo solubile anche nell'alcool bollente, però per raffreddamento cristallizza assai lentamente. Per operare rapidamente e per evitare forti perdite, è perciò consigliabile di sciogliere la sostanza ben polverizzata in una grande quantità di alcool, distillare, dopo avvenuta la soluzione, l'eccesso del solvente a b. m. e filtrare. Il prodotto, proveniente da diverse preparazioni e ricristallizzato sempre fino a punto di fusione costante, fu analizzato dal laureando signor C. Carta-Satta.

I. gr. 0,2071 di sostanza diedero gr. 0,5526 di anidride carbonica e gr. 0,1202 di acqua.

II. gr. 0,2116 di sostanza fornirono gr. 0,5645 di anidride carbonica [1].

III. gr. 0,2844 di sostanza diedero cc. 23 di azoto misurati alla temperatura di 11° ed alla pressione di mm. 771,5.

IV. gr. 0,2422 di sostanza fornirono cc. 19,6 di azoto misurati alla pressione di mm. 772 ed alla temperatura di 11°,5.

V. gr. 0,2898 di sostanza diedero cc. 24,5 di azoto misurati alla pressione di 760,5 mm. ed alla temperatura di 12°,5.

In 100 parti:

	trovato				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbonio	72,77	72,75	—	—	—
Idrogeno	6,44	—	—	—	—
Azoto	—	—	9,83	9,78	10,02

Questi risultati dimostrano con evidenza, che la sostanza fusi-

(1) In questa combustione la determinazione dell'acqua andò perduta.

bile a 200,5-202^0 contiene per 17 atomi di carbonio 2 atomi di azoto e 2 atomi di ossigeno. La formola

$$C_{17}H_{18}N_2O_2$$

richiede infatti per cento:

Carbonio	204	72,35
Idrogeno	18	6,38
Azoto	28	9,93
Ossigeno	32	11,34
	282	100,00

Il fatto, che nelle combustioni si sono avute cifre un pochino alte per il carbonio e nelle due prime determinazioni di azoto cifre un po' basse per l'azoto, si spiega facilmente, se si riflette, che nella reazione si forma un' altra sostanza, tracce della quale si separano insieme al prodotto precedente, e non si possono eliminare per cristallizzazioni frazionate, perchè le differenze di solubilità non sono così grandi da permettere una separazione completa. Il prodotto secondario, che si separa in seguito in mammelloni, non è stato ancora analizzato, esso fonde a 141-144^0, il che rende assai probabile la sua identità colla sostanza già analizzata, avente la composizione dell'ossima del dibenzalacetone, la quale contiene più carbonio e meno azoto del composto fusibile a 200,5-202^0.

Il prodotto principale della reazione fra dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina è poco solubile a freddo nell'acido acetico glaciale, vi si scioglie bene a caldo; nel cloroformio è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; anche nel benzolo bollente è pochissimo solubile. Si scioglie abbastanza bene a freddo nell'acido cloridrico concentrato, è invece pochissimo solubile nell' acido solforico concentrato. A differenza del composto analogo che ho ottenuto dal difurfuralacetone e che descrivo in seguito, la sostanza fusibile a 200,5-202^0 si scioglie pochissimo nell'idrato potassico; la soluzione alcalina imbrunisce rapidamente all'aria.

La composizione della sostanza fusibile a 200,5-202^0 dimostra, che essa si forma per combinazione di una molecola di dibenzal-

acetone con due molecole di idrossilammina ed eliminazione di una molecola d'acqua, secondo l'equazione:

$$C_{17}H_{14}O + 2H_2NOH = C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

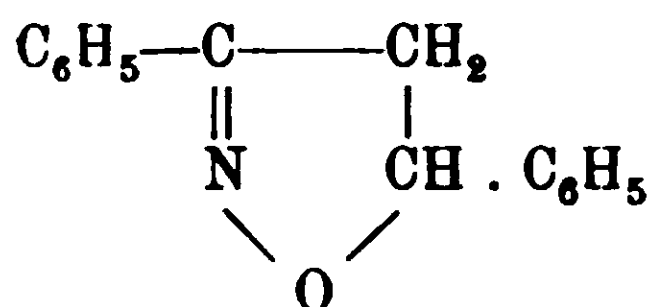
La reazione si può interpretare, ammettendo, che dapprima si formi l'ossima del dibenzalacetone, e che a questa si addizioni una molecola di idrossilammina.

Prodotti analoghi sono stati ottenuti da Claus [1] per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina o neutra sul benzilidenacetofenone

$$C_6H_5 . CO . CH : CH . C_6H_5 .$$

L'ossima di questo chetone sembra ancora più labile di quella del dibenzalacetone, dappoichè Claus nelle sue numerose esperienze, eseguite in condizioni diverse, non è riuscito ad isolarla. Io ho ottenuto, è vero, una sostanza solubile negli alcali e riprecipitabile con anidride carbonica, ma, come ho già osservato, questo corpo è così poco stabile, che nella cristallizzazione dall' alcool acquoso si trasforma ad una temperatura di molto inferiore ai 100° in un composto insolubile negli alcali.

Dal benzilidenacetofenone Claus ottenne invece un composto insolubile negli alcali, cui secondo questo chimico compete la formola

```
C6H5—C——CH2
     ||   |
     N   CH . C6H5
      \ /
       O
```

di un α-γ-difenildiidroisossazolo e che corrisponde molto probabilmente alla sostanza fusibile a 142-144° ottenuta da me dal dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina a temperatura ordinaria. Insieme al difenildiidroisossazolo si formano dal benzilidenacetofenone due sostanze isomere solubili negli alcali ed aventi composizione analoga a quella del composto fusibile a 200,5-202°.

[1] Journal für praktische Chemie, vol. 54, 407.

da me descritto, sono cioè prodotti di addizione di una molecola di benzilidenacetofenonossima con una molecola di idrossilammina.

Un prodotto analogo si ottiene anche dal

Difurfuralacetone,

$$C_4H_3O . CH : CH . CO . CH : CH . C_4H_3O,$$

per azione del cloridrato di idrossilammina in presenza di acetato sodico.

Il chetone fu preparato secondo Claisen per condensazione dell'aldeide furfurica con acetone mediante l'idrato sodico al 10 % in soluzione alcoolica diluita. Ho trovato, che, impiegando l'alcool metilico in luogo dell' alcool etilico, si ottiene un rendimento migliore. Noto inoltre, che il difurfuralacetone, lasciato esposto all'aria, si decompone lentamente, e dopo due o tre mesi si trasforma completamente in una materia resinosa rosso-bruna, che non si scioglie più nei solventi ordinarii.

Il chetone impiegato fu sempre purificato per cristallizzazione dalla ligroina bollente.

Ad una soluzione concentrata in alcool caldo di 6 gr. di cloridrato di idrossilammina e 10 gr. di difurfuralacetone aggiunsi la soluzione alcoolica di 12 gr. di acetato sodico cristallizzato e, senza separare il cloruro sodico, riscaldai la massa a b. m. a ricadere. Dopo cinque ore filtrai il liquido bruno in un cristallizzatoio, e lo abbandonai all' evaporazione spontanea. Cristallizzò lentamente una sostanza bianca in mammelloni, la quale dopo 24 ore fu filtrata e lavata sul filtro con alcool. Il punto di fusione del prodotto grezzo fu trovato 159-162^0 oppure 157-161^0.

La sostanza si scioglie pochissimo anche a caldo nell'alcool, nel benzolo e nel cloroformio; è invece molto solubile nell' acido acetico glaciale. Dall' alcool bollente si separa per raffreddamento molto lentamente, dapprima come una polvere cristallina, bianca, pesante, poi in fiocchi; questi cristalli, lavati e seccati all'aria, si trasformano in una massa unica, compatta e durissima. Cristalli isolati si ottengono invece, sciogliendo il prodotto separatosi dall' alcool in poco acido acetico glaciale a blando calore, diluendo la soluzione con circa cinque volte il suo volume di alcool e fil-

trando. Dal filtrato la sostanza si separa lentamente in piccoli cristalli prismatici riuniti a fiocchi e fusibili a 162-164°. Questo punto di fusione non si alterò per successive cristallizzazioni.

Della sostanza fusibile a 162-164° il signor C. Carta-Satta fece diverse analisi, che diedero risultati perfettamente concordanti fra di loro.

I. gr. 0,2300 di sostanza fornirono gr. 0,4988 di anidride carbonica e gr. 0,1216 di acqua.

II. gr. 0,2492 di sostanza fornirono gr. 0,5410 di anidride carbonica e gr. 0,1293 di acqua.

III. gr. 0,1883 di sostanza diedero gr. 0,4090 di anidride carbonica e gr. 0,0952 di acqua.

IV. gr. 0,2083 di sostanza fornirono cc. 19,2 di azoto misurati alla pressione di mm. 761,5 ed alla temperatura di 28°.

V. gr. 0,2163 di sostanza fornirono cc. 19,75 di azoto misurati alla pressione di mm. 764,5 ed alla temperatura di 27°.

In 100 parti:

			trovato		
	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbonio	59,14	59,20	59,23	—	—
Idrogeno	5,87	5,76	5,61	—	—
Azoto	—	—	—	10,13	10,13

Questa sostanza non è dunque l'ossima del difurfuralacetone, per la quale si calcola per cento:

Carbonio	68,12
Idrogeno	4,80
Azoto	6,11

I numeri trovati si avvicinano invece molto a quelli richiesti dalla formola di un prodotto di addizione di una molecola di difurfuralacetonossima con una molecola di idrossilammina.

		calcolato per $(C_4H_3O.CH:CH)_2.C:NOH+H_2NOH$
C_{12}	= 156	59,54 %
H_{14}	= 14	5,35 „
N_2	= 28	10,68 „
O_4	= 64	24,43 „
	262	100,00

Evidentemente il prodotto purificato nel modo suindicato non è ancora chimicamente puro. Anche Claus ha incontrato una certa difficoltà nella purificazione di uno dei prodotti di addizione della benzilidenacetofenonossima con idrossilammina; infatti in alcune analisi del prodotto fusibile a 150° egli trovò, tanto per il carbonio, quanto per l' azoto, quasi uno per cento in meno del calcolato.

La sostanza fusibile a 162-164° si scioglie abbastanza bene a freddo nell' idrato potassico; saturando la soluzione alcalina con anidride carbonica, non si forma precipitato. La sostanza si scioglie anche a freddo nell'acido cloridrico diluito e con grande facilità nell'acido cloridrico concentrato; più difficilmente si scioglie nell'acido solforico concentrato, dando una soluzione giallognola.

È mio desiderio, continuare le ricerche sui prodotti che si formano per l' azione dell' idrossilammina, in diverse condizioni, sui chetoni dalla formola

$$R . CH : CH . CO . CH : CH . R$$

e sui chetoni simmetrici in generale. Mi propongo di istituire anche delle esperienze sul comportamento del dibenzalacetone con le ammine aromatiche.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1897.

Azione dei cloruri acidi sugli idrotetrazoni.

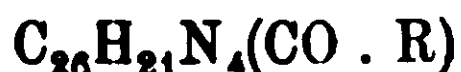
I. Sulla costituzione del dibenzaldifenilidrotetrazone e sulla sua trasformazione nell'osazone del benzile fusibile a 225°;

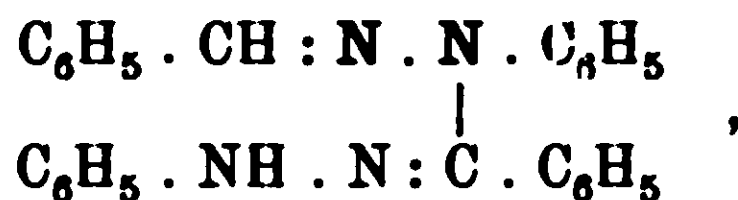
di GAETANO MINUNNI.

(Con una tavola litografica).

In un lavoro precedente (¹) ho dimostrato, che il deidrobenzalfenilidrazone fornisce per l'azione del cloruro di benzoile un derivato monobenzoilico, per l'azione dell'anidride acetica e del cloruro di acetile un derivato monoacetilieo.

L'esistenza di questi derivati dalla formola generale

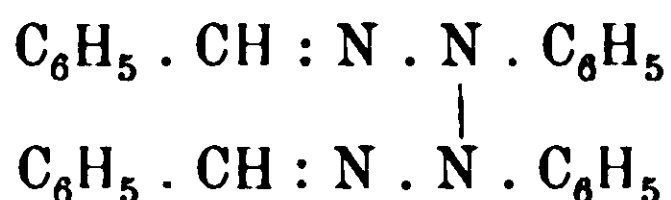
$$C_{26}H_{21}N_4(CO\ .\ R)$$

dimostra, che il deidrobenzalfenilidrazone contiene un gruppo immidico e che a questa sostanza compete per conseguenza la formola di costituzione

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ .\ CH : N\ .\ N\ .\ C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\ .\ NH\ .\ N : C\ .\ C_6H_5 \end{array},$$

la quale è anche in armonia con le altre proprietà del deidroidrazone.

Come ho fatto rilevare nel lavoro già citato, il dibenzaldifenilidrotetrazone si comporta in modo affatto diverso, sia con l'anidride acetica, sia col cloruro di benzoile. Ho già dimostrato, come, a differenza del deidrobenzalfenilidrazone, il dibenzaldifenilidrotetrazone subisca per riscaldamento con anidride acetica una totale decomposizione. In questa nota descrivo le esperienze sull' azione del cloruro di benzoile sull'idrotetrazone, le quali dimostrano, come

(¹) " Sulla costituzione del deidrobenzalfenilidrazone e sulla sua trasformazione in dibenzaldifenilidrotetrazoae ".

quest'ultimo, a differenza del suo isomoro fusibile a 198-200°, non sia nemmeno in grado di fornire un derivato benzoilico e confermano per conseguenza la formola di costituzione

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \, . \, CH : N \, . \, N \, . \, C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \, . \, CH : N \, . \, N \, . \, C_6H_5 \end{array}$$

che sin dall'inizio delle ricerche su questo argomento fu attribuita al dibenzaldifenilidrotetrazone da me e da v. Pechmann e che dà anche ragione della proprietà dell'idrotetrazone di rigenerare per riduzione il benzalfenilidrazone.

In un lavoro pubblicato l'anno scorso (1) descrissi alcune esperienze preliminari sull'azione del cloruro di benzoile sul dibenzaldifenilidrotetrazone, da cui ottenni per riscaldamento in bagno salato bollente un composto non ossigenato fusibile a 211,5-212°,5 dalla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$, il quale, come allora fu dimostrato, si forma anche, trattando l'osazone del benzile fusibile a 225° con cloruro di benzoile nelle stesse condizioni.

Basandomi su questo secondo modo di formazione della sostanza $(C_{14}H_{10}N)_x$, io scrissi allora quanto segue:

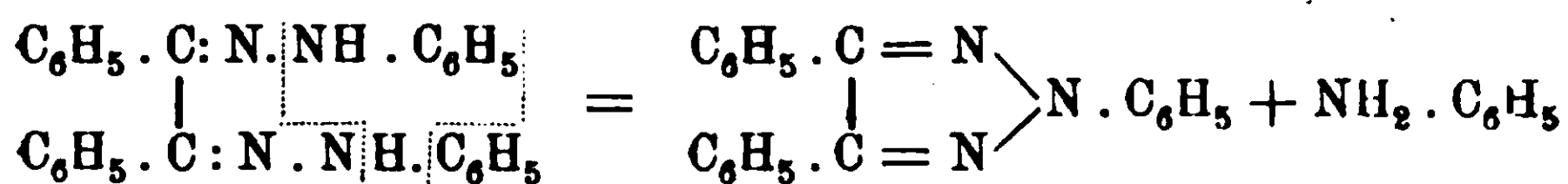
" Molto probabilmente nella reazione fra il cloruro di benzoile
" e l'idrotetrazone si formerà dapprima, per trasposizione moleco-
" lare l'osazone del benzile, che in una fase ulteriore fornisce col
" cloruro di benzoile la sostanza fusibile a 211,5-212°,5. In favore
" di questa interpretazione parla la proprietà che ha l'idrotetrazone
" di trasformarsi in benzilosazone (punto di fusione 225°) per azione
" della potassa alcoolica (2) ".

Ora le nuove esperienze che su questa reazione ho istituito di recente, hanno pienamente confermato la mia supposizione, dappoichè dimostrano, che la reazione fra il dibenzaldifenilidrotetrazone ed il cloruro di benzoile procede realmente in diverse fasi, nella prima delle quali si forma con buon rendimento l'osazone del benzile fusibile a 225°. Le condizioni nelle quali si effettua questa trasposizione sono descritte nella parte sperimentale.

L'osazone ottenuto dall'idrotetrazone fu identificato non solo

(1) " Ossidazione del benzalfenilidrazone ". Gazz. chim. ital. 1896, vol. XXVI, I, 441.
(2) Journal of the chemical Society 1895, 611.

mediante il punto di fusione, ma anche per mezzo delle sue proprietà chimiche. Esso diede per trattamento ulteriore con cloruro di benzoile la sostanza $(C_{14}H_{10}N)_x$ fusibile a 211,5–212°,5 e per azione del calore fornì insieme ad anilina una sostanza $C_{20}H_{15}N_3$ che aveva tutte le proprietà del trifenilosotriazone, ottenuto per la prima volta da K. Auwers e V. Meyer dall'osazone del benzile per distillazione secca o per riscaldamento con alcool in tubo chiuso a 200–210° [1]. Secondo questi chimici la formazione dell'osotriazone avviene nel modo indicato dalla seguente equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C:N.NH\,.\,C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5\,.\,C:N\,.\,NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C=N \\ \quad | \\ C_6H_5\,.\,C=N \end{array}\!\!\!> N\,.\,C_6H_5 + NH_2\,.\,C_6H_5$$

Secondo i risultati delle esperienze finora eseguite l'azione del cloruro di benzoile sull'osazone del benzile chimicamente puro conduce anche a bassa temperatura direttamente alla sostanza $(C_{14}H_{10}N)_x$, che evidentemente è un prodotto di sdoppiamento dell'osazone.

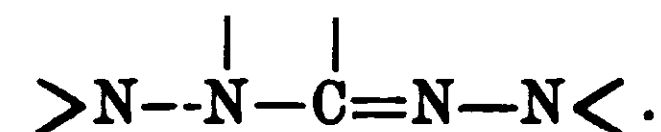
Invece, se nel trattamento del dibenzaldifenilidrotetrazone con cloruro di benzoile si continua a riscaldare la massa a temperature inferiori ai 100° dopo avvenuta la trasposizione molecolare, si ottengono due sostanze ossigenate più complesse, che non sono però derivati benzoilici dell'osazone. Per quanto riguarda la composizione di queste sostanze e le condizioni nelle quali si formano, rimando il lettore alla parte sperimentale. La loro costituzione formerà argomento di ricerche speciali che mi propongo di istituire sul comportamento degli osazoni con i cloruri acidi.

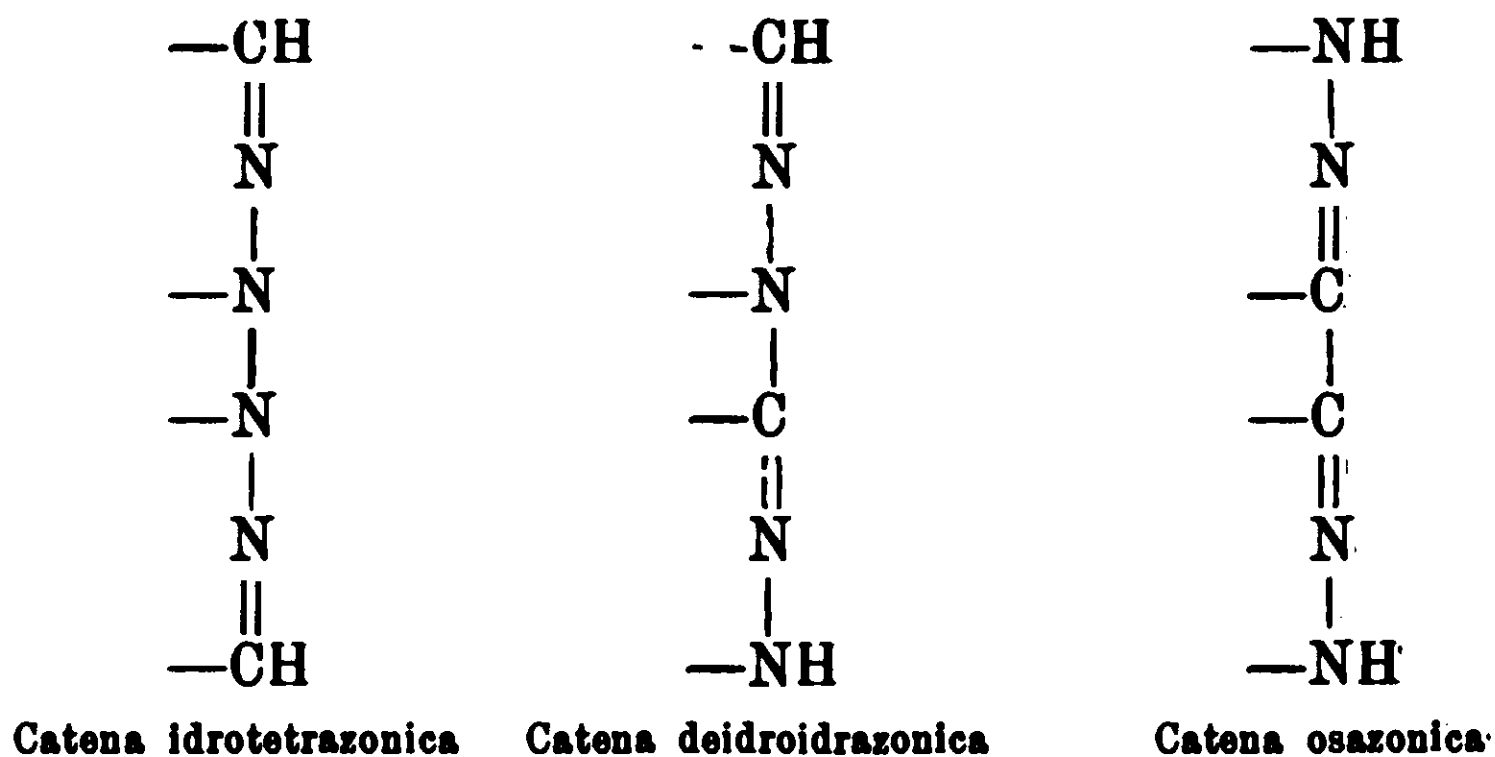
Le ricerche sui due prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone [2] hanno dunque dimostrato, che essi appartengono a due nuove classi di sostanze azotate ben definite. Il composto fusibile a 180° appartiene alla classe degli idrotetrazoni, il suo isomero

(1) Berichte ecc. 21, 2806.

(2) Queste ricerche, iniziate da me fin dal 1892, rimasero per lungo tempo interrotte per ragioni del tatto indipendenti dalla mia volontà, e furono riprese soltanto verso la fine del 1895.

fusibile a 198-200° è, per quanto io mi sappia, la prima sostanza conosciuta, in cui è contenuta la catena

$$>N-N(-)-C(-)=N-N<.$$

Ciò che rende particolarmente interessanti queste sostanze, è la grande facilità con cui, malgrado la complessità delle loro molecole, subiscono delle trasposizioni molecolari di diversa natura.

Tanto negli idrotetrazoni derivanti dalle aldeidi, quanto nei deidroidrazoni e negli osazoni è contenuta una catena a quattro atomi di azoto e due atomi di carbonio; diverso è però il modo come questi sei atomi sono legati fra di loro nelle tre classi di sostanze, come si scorge facilmente dagli schemi seguenti:

Ora io ho dimostrato, come le due catene idrotetrazonica e deidroidrazonica si possano trasformare reciprocamente l'una nell'altra, e come ognuna di esse sia in grado di trasformarsi alla sua volta nella catena osazonica. Per la trasformazione dei deidroidrazoni in osazoni manca ancora la prova diretta, ma ho osservato, che, trattando il deidrobenzalfenilidrazone con cloruro di benzoile a 100°, si ottiene anche la sostanza $(C_{14}H_{10}N)_x$ fusibile a 211,5-212°,5, dalla cui formazione, in base ai risultati delle esperienze analoghe col dibenzaldifenilidrotetrazone, si deve dedurre che il deidroidrazone, prima di reagire, si trasformi nell'osazone. La trasformazione degli idrotetrazoni in deidroidrazoni, quella inversa dei deidroidrazoni in idrotetrazoni e finalmente quella degli idrotetrazoni in osazoni sono state invece da me dimostrate in modo evidente con esperienze dirette.

In questi casi noi conosciamo esattamente, quali mutamenti avvengono nell'aggruppamento atomico in seguito alle trasformazioni isomeriche suaccennate, le quali, appunto per questa ragione, acquistano particolare importanza per la chimica delle sostanze azotate isomeriche e per la teoria delle trasposizioni molecolari in generale. Così, per citare un esempio, le trasposizioni che subiscono i prodotti di ossidazione degli idrazoni, possono considerarsi come un valido appoggio per l'ipotesi da me enunciata alcuni anni or sono sulla costituzione delle ossime isomere, in quanto che queste trasposizioni dimostrano, come realmente nelle molecole dei derivati azotati delle aldeldi e dei chetoni possano avvenire con facilità delle rotture di legami e dei mutamenti nell'aggruppamento atomico, di gran lunga più complicati di quelli che a suo tempo ammisi per spiegare la formazione delle ossime isomere.

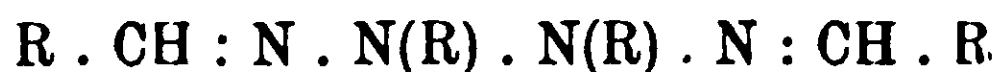
Mi sia ora permesso di accennare brevemente, quale sarà l'argomento principale delle mie prossime ricerche sugli idrotetrazoni.

Questi prodotti ottenuti da me per ossidazione degli aldeidrazoni sono i primi derivati conosciuti di un composto ipotetico di azoto ed idrogeno dalla formola

$$NH_2—NH—NH—NH_2,$$

il quale sta all'ammoniaca ed alla idrazina nello stesso rapporto come il butano normale sta al metano ed all'etano. A questo composto, secondo la nomenclatura proposta di recente da Willgerodt, si potrebbe dare il nome di *tetrazano* (¹).

Negli idrotetrazoni derivanti dagli aldeidrazoni

$$R . CH : N . N(R) . N(R) . N : CH . R$$

tutti gli atomi d'idrogeno del tetrazano sono sostituiti da radicali organici. Questi composti, per sdoppiamento dei residui aldeidici,

(¹) Azani dalla formola generale N_nH_{n+2}:

NH_3	$H_2N—NH_2$	ecc.
Azano (Ammoniaca)	*Diazano* (Idrazina)	

C. Willgerodt, Journal für praktische Chemie 1897, 55, 388.

dovrebbero fornire sostanze più semplici, cioè idrotetrazoni bisostituiti dalla formola

$$NH_2 . N(R) . N(R) . NH_2.$$

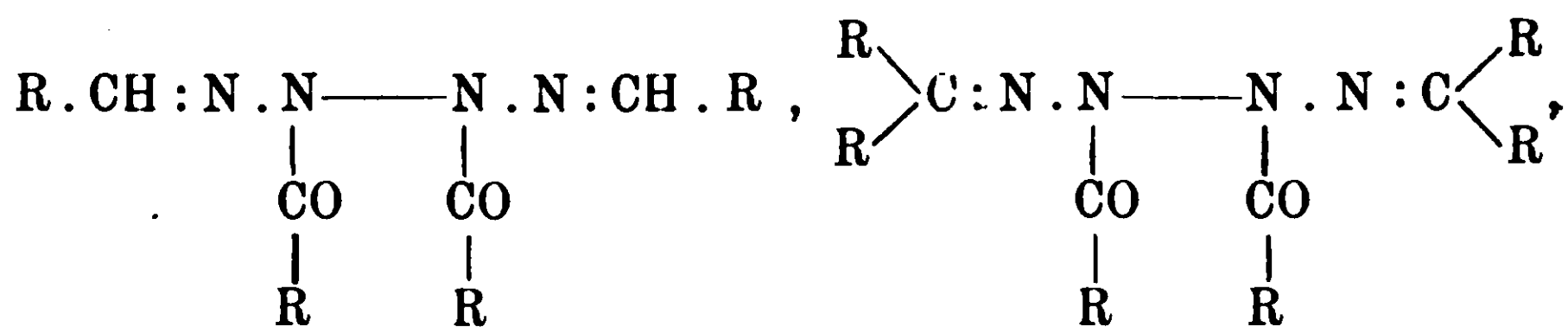
Le esperienze in questo senso sono già in corso. È poi chiaro, che, riuscendo a saldare fra di loro due residui idrazinici (NH_2—NH—), si debba pervenire al tetrazano libero. Le vie per effettuare questa sintesi importantissima non mancano. Le ricerche di Curtius hanno fatto conoscere numerosi derivati dell'idrazina, i quali al posto degli atomi di idrogeno di questa base contengono radicali facilmente sdoppiabili. Così, ad esempio, per azione delle aldeidi e dei chetoni sui composti

$$R . CO . NH . NH_2$$

si ottengono facilmente derivati dalla formola generale

$$R.CO.NH.N:CH.R \quad \text{oppure} \quad R.CO.NH.N:C\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix} .$$

Ora l' ossidazione di queste ultime sostanze, se essa procederà nello stesso senso di quella degli aldeidrazoni, condurrà appunto a derivati del tetrazano

$$\begin{matrix} R.CH:N.N & \text{——} & N.N:CH.R \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ R & & R \end{matrix} , \quad \begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} C:N.\begin{matrix} N & \text{——} & N \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ R & & R \end{matrix} .N:C\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix} ,$$

i quali hanno una costituzione analoga a quella degli idrotetrazoni provenienti dalle aldeidi, ma a differenza di questi ultimi possono condurre al tetrazano libero, perchè contengono solamente radicali organici sdoppiabili per idrolisi.

Lo stesso risultato si otterrebbe, se si riuscisse a sostituire l'atomo d'idrogeno immidico dei composti

$$R . CH : N . NH . CO . R$$

con un atomo di sodio o di potassio. I composti metallici

$$R . CH : N . N(Me) . CO . R$$

che in tal modo si formerebbero, trattati con un alogeno, dovrebbero fornire i derivati del tetrazano

$$\begin{array}{c} R . CH : N . N . CO . R \\ | \\ R . CH : N . N . CO . R \end{array}$$

summenzionati.

Io non mancherò di istituire nel prossimo anno accademico delle ricerche sistematiche nel senso suindicato, nella speranza di realizzare la sintesi del tetrazano libero e di arricchire così la chimica inorganica di un nuovo composto azotato importantissimo.

Descrizione delle esperienze.

Le condizioni più favorevoli per la trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone nell'osazone del benzile fusibile a 225^0 sono le seguenti.

Si introducono in una bevutina 2 gr. di idrotetrazone e 6 gr. di cloruro di benzoile, avendo cura, che la massa cristallina venga completamente ricoperta dal cloruro, indi si riscalda lentamente il miscuglio in un bagno maria. Fra 80 e 85^0 l'idrotetrazone si scioglie completamente dando una soluzione giallo-rossastra, che dopo pochi minuti si rapprende in una poltiglia densissima di piccoli cristalli aghiformi. Si continua a riscaldare ancora per cinque o sei minuti fino a raggiungere la temperatura di quasi 90^0, e poi, prima ancora che incominci lo svolgimento di acido cloridrico, si estrae la bevutina dal bagno e si fa raffreddare rapidamente la massa. Si tratta questa con alcool, che scioglie il cloruro di benzoile con leggiero sviluppo di calore per formazione di benzoato di etile, e lascia indisciolta una sostanza giallognola costituita da minutissimi aghi, che vengono lavati sul filtro ripetutamente con alcool. La sostanza era sufficientemente pura e pesava gr. 1,25; in questa reazione il rendimento supera dunque il 60 $^0/_0$.

Dopo una cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool il prodotto fu analizzato.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

I. gr. 0,1752 di sostanza diedero gr. 0,5160 di anidride carbonica e gr. 0,0939 di acqua.

II. gr. 0,2676 di sostanza fornirono cc. 33,9 di azoto misurati alla temperatura di 23°,5 ed alla pressione di mm. 764.

III. gr. 0,1681 di sostanza diedero cc. 21,4 di azoto misurati alla pressione di mm. 762,6 ed alla temperatura di 23°.

In 100 parti:

	trovato		
	I.	II.	III.
Carbonio	80,3	—	—
Idrogeno	5,9	—	—
Azoto	—	14,3	14,39

Questi numeri dimostrano, che nella reazione fra il dibenzaldifenilidrotetrazone ed il cloruro di benzoile si forma in una prima fase un isomero dell'idrotetrazone; infatti la formola

$$C_{26}H_{22}N_4$$

richiede per cento:

Carbonio	80,00
Idrogeno	5,60
Azoto	14,40

La determinazione del punto di fusione, anche se eseguita con lo stesso campione di sostanza, diede risultati sensibilmente diversi secondo la rapidità del riscaldamento. Nelle prime esperienze osservai come temperatura di fusione 215-217°, 218-220° e 221-223°. Nella letteratura è indicata per il β-osazone del benzile il punto di fusione 225°; ma ho ossservato, che anche per il prodotto preparato direttamente dal benzile per azione della fenilidrazina in soluzione alcoolica ed in presenza di acido acetico, la temperatura di fusione varia nei limiti suindicati secondo la rapidità del riscaldamento. Se si riscaldano le due sostanze, cioè l'osazon del benzile ed il prodotto della reazione fra l' idrotetrazone ed il

cloruro di benzoile, contemporaneamente nello stesso bagno, si trova, che esse fondono esattamente alla stessa temperatura ed entrambe con leggiero sviluppo di gas. In una prima esperienza la fusione avvenne a 220-221°; riscaldando più rapidamente, si raggiunse la temperatura di 225-226° indicata nella letteratura. La sostanza ottenuta dall'idrotetrazone cristallizza da un miscuglio di benzolo ed alcool come l'osazone del benzile, cioè in aghi sottili che sono però quasi incolori, mentre i cristalli dell'osazone, anche dopo ripetute cristallizzazioni, rimangono colorati leggermente in giallo.

Il comportamento col cloruro di benzoile ed all'azione del calore mette fuori dubbio l'identità del β-osazone del benzile col prodotto formatosi dal dibenzaldifenilidrotetrazone in virtù della trasposizione molecolare sopradescritta.

In un palloncino a distillazione frazionata riscaldai a fuoco nudo circa 3 gr. della sostanza preparata dall'idrotetrazone. La fusione della massa avvenne con leggero sviluppo di gas ; fra 175-180° passò un olio che alla colorazione violetta cogli ipocloriti ed alle altre proprietà fu riconosciuto per anilina.

Al di sopra di 400° distillò un liquido denso, che nella canna refrigerante si rapprese in una materia amorfa semisolida, la quale a contatto dell'alcool si trasformò in una massa di cristalli mammellonari. Questo prodotto fu sciolto in alcool bollente, da cui per raffreddamento si separò in laminette quasi bianche di splendore madreperlaceo, che fusero dopo una seconda cristallizzazione a 120-121°. K. Auwers e V. Meyer trovarono per il trifenilosotriazone ottenuto dall'osazone del benzile il punto di fusione 122°.

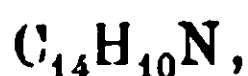
L' identità del mio prodotto coll' osotriazone è confermata dai risultati delle analisi eseguite dal laureando signor C. Carta-Satta.

I. gr. 0,2248 di sostanza diedero gr. 0,6700 di anidride carbonica e gr. 0,1042 di acqua.

II. gr. 0,2002 di sostanza fornirono cc. 25,4 di azoto misurati alla temperatura di 28° ed alla pressione di 766 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{20}H_{15}N_3$
Carbonio	81,28	—	80,81
Idrogeno	5,14	—	5,05
Azoto	—	14,04	14,14

Il prodotto della trasposizione molecolare del dibenzaldifenilidrotetrazone, trattato con cloruro di benzoile, fornì la stessa sostanza fusibile a 211,5-212^0,5 ottenuta l'anno scorso dall'osazone del benzile. Operai in bagno salato bollente, in cui riscaldai 4 gr. di sostanza dall'idrotetrazone con 9 gr. di cloruro di benzoile fino a tanto che si svolgeva acido cloridrico, cioè per circa tre ore. Il prodotto della reazione fu al solito versato in acqua, cui si aggiunse del carbonato potassico. Dopo alcuni giorni si formò una massa amorla, semisolida, resinosa, che venne stemperata con alcool. Si ebbe così una polvere bianca che fu purificata per cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool, dal quale per raffreddamento si separarono delle laminette bianche di splendore madreperlaceo, la cui composizione corrisponde alla formola

$$C_{14}H_{10}N,$$

come risulta dai seguenti risultati dell'analisi:

Gr. 0,2046 di sostanza fornirono cc. 14,05 di azoto misurati alla temperatura di 28^0 ed alla pressione di mm. 764.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}N$
Azoto	7,57	7,3

Determinai contemporaneamente nello stesso bagno il punto di fusione di questa sostanza e del prodotto ottenuto nelle stesse condizioni dal β-osazone del henzile con cloruro di benzoile. Le due sostanze fusero entrambe senza decomporsi a 211,5-212^0,5.

Ho poi osservato, che la sostanza $C_{14}H_{10}N$ si forma dall'osazone del benzile anche per prolungato riscaldamento a 95-97^0 in presenza di un grande eccesso di cloruro di benzoile (20 gr. di cloruro per 4 di osazone). Il prodotto della reazione fuse in questo caso a 210-211^0, forse perchè inquinato da tracce di osazone rimasto inalterato.

Tutti questi fatti dimostrano con evidenza, che nella prima fase della reazione fra dibenzaldifenilidrotetrazone e cloruro di

benzoile ha luogo una trasposizione molecolare, in seguito alla quale l'idrotetrazone si trasforma nel β-osazone del benzile fusibile a 225°.

Se dopo avvenuta la trasposizione molecolare si continua a riscaldare la massa costituita da un miscuglio di benzilosazone e cloruro di benzoile, si ottengono, come già accennai nell' introduzione, diversi prodotti secondo la temperatura alla quale si opera.

Riscaldando una parte di dibenzaldifenilidrotetrazone con quattro parti in peso di cloruro di benzoile a b. m. a 95-97° per circa due ore, il benzilosazone formatosi nella prima fase si ridiscioglie completamente con sviluppo di acido cloridrico, e si ha così un liquido intensamente bruno, che fu versato in acqua e trattato con carbonato sodico. Precipitò un olio denso, nerastro, alla cui superficie incominciò a formarsi dopo pochi minuti una sostanza cristallina giallognola. Dopo alcuni giorni l'olio si rapprese in una massa cristallina mista a grande quantità di materia resinosa che fu eliminata stemperando la massa con alcool freddo. La polvere cristallina quasi bianca rimasta indisciolta nell'alcool fu cristallizzata ripetutamente dal benzolo caldo fino al punto di fusione costante 183-187°, e poi analizzata.

I. gr. 0,2390 di sostanza diedero gr. 0,6825 di anidride carbonica e gr. 0,1097 di acqua.

II. gr. 0,2402 di sostanza fornirono cc. 14,3 di azoto misurati alla pressione di mm. 753 ed alla temperatura di 16°

In 100 parti :

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	77,80	—
Idrogeno	5,09	—
Azoto	—	6,87

Questi numeri corrispondono abbastanza bene a quelli richiesti dalla formola

$$C_{28}H_{20}N_2O_3 ,$$

per la quale si calcola per cento :

C_{28} =	336	77,77
H_{20} =	20	4,64
N_2 =	28	6,48
O_3 =	48	11,11
	432	100,00

Se si riscalda il miscuglio di dibenzaldifenilidrotetrazone e cloruro di benzoile a temperatura più bassa si ottiene un composto anch'esso ossigenato, ma diverso dal precedente.

Impiegai anche in questa esperienza una parte di idrotetrazone e quattro parti di cloruro di benzoile, e riscaldai il miscuglio a b. m. a 90-95° per circa due ore. In queste condizioni una parte del benzilosazone formatosi nella prima fase rimase indisciolto nel cloruro di benzoile, e dopo il raffreddamento fu separato per filtrazione, lavato ripetutamente con alcool sul filtro, ricristallizzato da un miscuglio di benzolo ed alcool ed identificato mediante il punto di fusione, che fu trovato come per l'osazone preparato direttamente dal benzile 215-217°, 221-223° e 225-226° secondo la rapidità del riscaldamento.

Il cloruro di benzoile filtrato fu versato in molta acqua e trattato al solito con carbonato potassico. Dopo alcuni giorni la massa pastosa e completamente amorfa fu stemperata con molto alcool che lasciò indisciolta uua polvere quasi bianca cristallina. Questo prodotto era un miscuglio, da cui si riuscì ad isolare una nuova quantità di β-osazone del benzile, una sostanza fusibile a 183-186° ed un'altra fusibile a 165-168°. Dopo due cristallizzazioni dal benzolo caldo il miscuglio fondeva lentamente fra 170 e 200°; fu ridisciolto in benzolo caldo e la soluzione diluita col doppio volume di alcool, filtrata ed abbandonata per parecchie ore all' evaporazione spontanea. Si separò lentamente il β-benzilosazone che fondeva a 205-215°, perchè inquinato da un'altra sostanza cristallizzata in laminette bianche, che si distinguevano nettamente ad occhio nudo nella massa di aghi giallognoli dell' osazone e che furono eliminati completamente trattando la massa fusibile a

205-515° con alcool bollente, in cui le laminette si sciolsero completamente. L'osazone così purificato fuse dopo una cristallizzazione da benzolo ed alcool a 224-225°.

Dalle acque madri originarie (miscuglio di alcool e benzolo) dell'osazone impuro fusibile a 205-215° si separò dopo un riposo di tre o quattro giorni in vaso chiuso una piccola quantità di sostanza cristallizzata in aghi bianchi che fondeva a 183-186° ed era molto probabilmente identica al prodotto già analizzato dalla formola

$$C_{28}H_{20}N_2O_3 .$$

Le acque della sostanza fusibile a 183-186°, concentrate a b. m., fornirono un terzo composto che cristallizzò in aghi bianchi riuniti a ciuffetti e fusibili senza decomposizione a 165-168°.

L'analisi di quest'ultima sostanza fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,1154 di sostanza fornirono gr. 0,3255 di anidride carbonica e gr. 0,0580 di acqua.

II. gr. 0,1158 di sostanza diedero cc. 9,05 di azoto misurati alla pressione di mm. 765 ed alla temperatura di 24°.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	76,92	—
Idrogeno	5,58	—
Azoto	—	8,82

Questi numeri conducono alla formola

$$C_{42}H_{34}N_4O_4$$

per la quale si calcola per cento:

C_{42}	= 504	76,60
H_{34}	= 34	5,17
N_4	= 56	8,51
O_4	= 64	9,72
	658	100,00

Trattando il dibenzaldifenilidrotetrazone con cloruro di benzoile in condizioni differenti ho dunque ottenuto finora quattro sostanze, cioè l'osazone del benzile fusibile a 225°, una sostanza dalla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$ fusibile a 211,5-212°,5, un' altra dalla formola $C_{28}H_{20}N_2O_3$ fusibile a 183-187° ed infine un corpo fusibile a 165-168°, la cui composizione, piuttosto complessa, corrisponde alla formola $C_{48}H_{34}N_4O_4$.

Nella prima fase della reazione si forma, come è stato dimostrato, l'osazone del benzile, e perciò si dovrebbe ammettere, che le altre sostanze derivino dall'azione ulteriore del cloruro di benzoile sul benzilosazone. Che ciò avvenga realmente per la sostanza $(C_{14}H_{10}N)_x$ fusibile a 211,5-212°,5 è stato da me provato l' anno scorso con esperienze dirette, nelle quali ottenni quest'ultimo composto sia dall'idrotetrazone, sia dal benzilosazone nelle stesse condizioni. Sembra però, che l'osazone, trattato a temperatura sotto 100° direttamente col cloruro di benzoile, non fornisca i due prodotti ossigenati ottenuti dall' idrotetrazone. Infatti, come ho già osservato più sopra, trattando l' osazone con cloruro di benzoile a 97° ottenni solamente il composto $(C_{14}H_{10}N)_x$, che dall' idrotetrazone si forma soltanto per riscaldamento in bagno salato bollente.

A questo proposito devo poi comunicare un' altra osservazione che non mi sembra priva di interesse. Quando si riscalda una parte di benzilosazone con due parti in peso di cloruro di benzoile, la reazione incomincia soltanto al di sopra dei 100°, lo sviluppo dell' acido cloridrico è lentissimo e la sostanza si scioglie con grande difficoltà. Se si opera invece con l'idrotetrazone, si ha a 80° una soluzione completa, che dopo alcuni minuti, come ho già esposto più sopra, si solidifica per formazione di osazone. Ora, se invece di isolarlo, si continua a riscaldare quest'ultimo composto, si osserva che lo sviluppo di acido cloridrico incomincia dopo pochi minuti verso 90° ed è a 90-95° abbastanza rapido. In queste condizioni non si ottiene il composto $(C_{14}H_{10}N)_x$, bensì le due sostanze ossigenate già descritte.

Dall'idrotetrazone e dal benzilosazone per azione del cloruro di benzoile a temperature inferiori ai 100° non si ottengono dunque gli stessi prodotti, contrariamente a quanto si sarebbe indotti ad ammettere dal fatto ohe il primo prodotto della reazione fra il

il cloruro di benzoile ed il dibenzaldifenilidrotetrazone è appunto l'osazone del benzile.

La composizione delle due sostanze ossigenate che si ottengono dall'idrotetrazone, dimostra in ogni caso, che esse non sono derivati benzoilici del benzilosazone. Infatti le formole del monobenzoilbenzilosazone e del dibenzoilbenzilosazone richiedono per cento i numeri seguenti :

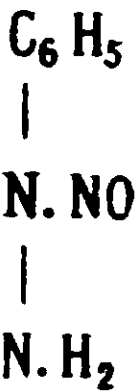
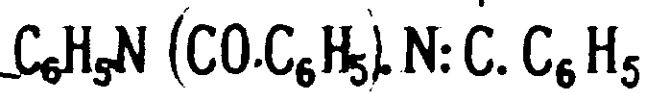
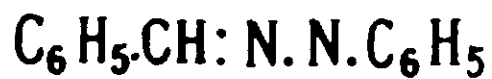
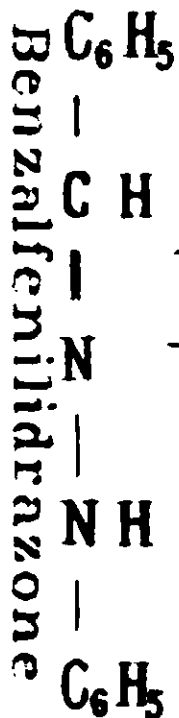
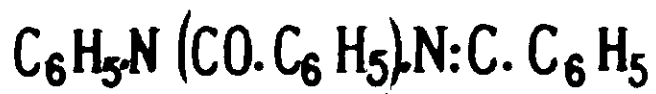
		calcolato per $C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$			calcolato per $C_{26}H_{20}N_4(COC_6H_5)_2$
C_{33}	= 396	80,16	C_{40}	= 480	80,27
H_{26}	= 26	5,27	H_{30}	= 30	5,02
N_4	= 56	11,33	N_4	= 56	9,36
O	= 16	3,24	O_2	= 32	5,35
	494	100,00		598	100,00

È invece molto probabile, che le sostanze fusibili rispettivamente a 165-168°, a 183-187° ed a 211,5-212°,5 siano derivati di prodotti di sdoppiamento del benzilosazone fusibile a 225°. Che il cloruro di benzoile reagendo sull' idrotetrazone e rispettivamente sull' osazone produca dei fenomeni di sdoppiamento, è dimostrato dal fatto, che quanto più elevata è la temperatura, cui ha luogo la reazione, tanto più semplice è la composizione delle sostanze che si formano. Così a 90-95° si ottiene un corpo dalla formola $C_{42}H_{34}N_4O_4$, a 95-97° una sostanza $C_{28}H_{20}N_2O_3$ più semplice della precedente, ma ancora ossigenata, finalmente a 105-108°, cioè alla temperatura di un bagno salato bollente, si perviene ad un composto $(C_{14}H_{10}N)_x$ che non contiene più ossigeno.

Chiarito, nella sua prima fase, l' andamento della reazione fra il dibenzaldifenilidrotetrazone ed il cloruro di benzoile, io spero di riuscire, mediante nuove esperienze, a far la luce anche sulla costituzione delle sostanze che si formano per l'azione ulteriore del cloruro di benzoile sul benzilosazone. Mi propongo inoltre di studiare l' azione dei cloruri acidi sopra altri osazoni e sugli idrotetrazoni da me descritti in una memoria precedente [1].

[1] " Nuove ricerche sulle isomerie dei prodotti di ossidazione degli idrazoni ".

Credo di far cosa utile, raccogliendo nel quadro seguente tutte le reazioni che si trovano menzionate in questa nota e negli altri lavori, che sui prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone ho finora pubblicato.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1897.

Nitrosofenilidrazina
C_6H_5
N. NO
N. H_2
$C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5$
$C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C.C_6H_5$
Acetildeidrobenzalfenilidrazone
$C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5$
$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N:C.C_6H_5$
Benzoildeidrobenzalfenilidrazone
per riscaldamento con alcool
Benzalfenilidrazone
C_6H_5
C H
N
N H
C_6H_5
$C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5$
(?)
$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N:C.C_6H_5$
SOSTANZA FUSIBILE A 188°
con sodio ed etilato sodico
SOSTANZA $(C_{14}H_{10}N)_X$
p. di f. 211 213°
SOSTANZA $C_{28}H_{20}N_2O_3$
p. di f. 183-187°
$C_6H_5.C:N.NH.$
$C_6H_5.C:N.NH.$
α-Benzilosazo
p. di f. 208
SOSTANZA $C_{42}H_{34}N_4O_4$
p. di f. 165 168°

Azione dello zinco sull'etere clorometilico;

di M. FILETI e A. DE GASPARI.

(*Giunta il 23 luglio 1897*)

Facendo bollire l'etere metilico monoclorurato di Friedel (1) e di Henry (2) con cloruro di zinco anidro, non ha luogo nessuna reazione, e si riottiene per distillazione il cloroetere inalterato (cloro trovato 43,94; calcolato 44,09); invece con lo zinco metallico avviene una reazione vivissima, dai prodotti della quale, oltre ad una sostanza di apparenza resinosa, solubile nell' acqua, abbiamo potuto isolare cloruro di zinco, acido cloridrico, metilal, un etere metilcloroetilico e cloruro di metile: quest' ultimo fu trasformato in metilmercaptano e identificato sotto forma di sale mercurico; idrogeno non ne abbiamo riscontrato.

L' apparecchio nel quale si operava era costituito da un palloncino di circa 100 cc., unito per mezzo di un tappo ad un piccolo refrigerante a bolle disposto verticalmente; quest'ultimo, alla sua volta, era in comunicazione con un serpentino raffreddato con miscuglio di ghiaccio e sale per condensare i prodotti molto volatili; poi le sostanze gassose non facilmente condensabili passavano in un tubo a bolle di Mohr contenente acqua, che arrestava l' acido cloridrico, e finalmente in due cilindri consecutivi, nei quali era una soluzione alcoolica satura di solfidrato potassico.

Nel palloncino si introducono gr. 15 di zinco granulato e gr. 25 di etere clorometilico: dopo qualche minuto si manifesta una reazione che, se non si modera raffreddando, diventa violenta, perciò la si fa avvenire tranquillamente, introducendo di tempo in tempo il palloncino in acqua contenente qualche pezzetto di ghiaccio, e quando alla temperatura ordinaria non vi è più reazione, la si completa scaldando a bagno maria.

Il prodotto bruno vischioso restato nel palloncino, insieme con quel po' di liquido che si condensa nel serpentino raffreddato con ghiaccio e sale, si distilla a bagno ad olio raccogliendo tutta la parte vo-

(1) Comptes rendus 84, 247.

(2) Bulletin acad. royal de Belgique : III serie, 25, 439-449.

latile: resta una massa bruna di apparenza resinosa, contenente molto cloruro di zinco, mentre passa un liquido incoloro, di odore gradevole, che sottoposto ad una serie di distillazioni frazionate dà, oltre a pochi prodotti intermedî, due porzioni principali, l'una bollente a 42-43°, costituita da metilal, e l'altra bollente a 90-91°, che è l'etere metil-2-cloroetilico sinora sconosciuto. Dalle porzioni intermedie non abbiamo potuto isolare alcool metilico, ma la sua presenza tra i prodotti della reazione non possiamo escludere in modo assoluto.

Il metilal allo stato di completa purezza non si ottiene che dopo numerose distillazioni frazionate, e per togliere le ultime traccio di composti clorurati, è utile lasciarlo per qualche tempo in contatto di sodio.

Gr. 0,2722 di sostanza fornirono gr. 0,4704 di anidride carbonica e gr. 0,2607 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_3H_8O_2$
Carbonio	47,13	47,36
Idrogeno	10,64	10,52

La determinazione della densità di vapore col metodo di Meyer, fatta nel vapor d'acqua, diede i seguenti risultati, che confermano trattarsi di metilal:

Sostanza	Densità	Peso mol.	P. m. calcolato
0,0655	2,55	73,5	76

L'etere metil-2-cloroetilico $CH_3 . O . CH_2 . CH_2Cl$ è un liquido incoloro, di odore gradevole cloroformico, più pesante dell'acqua; non fuma in contatto dell'aria e bolle a 90-91° alla pressione ridotta a zero di mm. 735,7.

Gr. 0,3336 di sostanza fornirono gr. 0,4640 di anidride carbonica e gr. 0,2277 di acqua;

Gr. 0,2436 di sostanza diedero gr. 0,3692 di cloruro di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per C_3H_7OCl
Carbonio	37,93	38,09
Idrogeno	7,58	7,40
Cloro	37,48	37,56

La determinazione della densità di vapore col metodo di Meyer, in vapore di xilene, diede i seguenti risultati:

Sostanza	Densità	Peso mol.	P. m. calcolato
0,0749	3,30	95,27	94,5

Che la posizione del cloro sia quella indicata nella formola di struttura sopra scritta, si deduce per esclusione. Infatti, dei tre eteri metiletilici monoclorurati possibili, il metil-1-cloroetilico $CH_3 . O . CHCl . CH_3$ è stato descritto da Rübencamp [1], ed è un liquido fumante all'aria, bollente a 72-75^0; il clorometiletilico $CH_2Cl . O . CH_2 . CH_3$ è stato ottenuto da Favre [2], il quale ne dà soltanto il punto di ebollizione e la densità ed è stato anche preparato da noi [3] per paragonarlo con quello che si forma dall'etere clorometilico, ed è un liquido fumante fortemente all'aria, che bolle a 79-80^0 con leggera decomposizione e sviluppo di acido cloridrico; quindi il nostro cloroetere, che bolle a 90-91^0, che non fuma all'aria nè svolge acido cloridrico alla distillazione, è evidentemente diverso dai due ora indicati, e non può avere che la formola di struttura da noi attribuitagli.

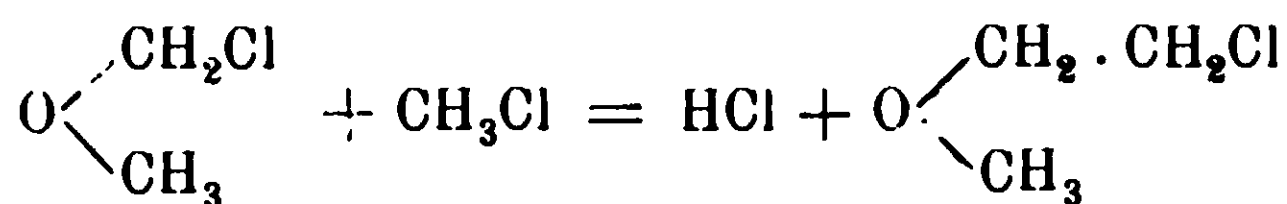
L'etere metil-2-cloroetilico non si altera per ebollizione con sodio, con zinco, con cloruro di zinco, nè riscaldandolo per qualche ora verso 150^0 con acetato sodico o di argento. Sembra dunque che il cloro sia fortemente legato dentro la molecola del composto.

Il cloruro di metile formatosi nell'azione dello zinco sull'etere clorometilico fu caratterizzato, oltre che dal fatto di bruciare con fiamma verde, anche e principalmente, come è stato accennato, trasformandolo in sale mercurico del metilmercaptano: lo si fa all'uopo arrivare in una soluzione alcoolica satura di solfidrato potassico, si riscalda poi all'ebollizione questa soluzione messa in pallone unito con refrigeraute ascendente, si raccolgono il mercaptano e l'idrogeno solforato che si svolgono in una soluzione di idrato potassico, si aggiunge a questa tanto acetato di piombo fino a che cessa la precipitazione di solfuro nero e comincia a formarsi un precipitato giallo, si decompone finalmente la soluzione

(1) Annalen 1884, **225**, 269.
(2) Comptes randus 1894, **119**, 284.
(3) Vedi nota seguente di A. De Gaspari.

potassica riscaldandola con acido cloridrico fumante, ed il metilmercaptano che si svolge si trasforma in composto mercurico facendolo arrivare in una soluzione concentrata di cianuro mercurico (1). Il sale mercurico così ottenuto si fuse a 173° con decomposizione.

Il meccanismo della reazione che avviene fra lo zinco e l'etere clorometilico, non lo abbiamo potuto spiegare. La maggior parte del cloro si combina con lo zinco ed infatti, per ogni gr. 10 di cloroetere, gr. 3,25 di cloro si ritrovano allo stato di cloruro di zinco e gr. 0,25 circa vanno via allo stato di acido cloridrico; il miscuglio dei prodotti liquidi volatili, costituito da metilal ed etere metilcloroetilico e forse da qualche altro prodotto che non abbiamo potuto separare, come alcool metilico, pesa gr. 2,4, ed il cloruro di metile è in quantità piccola che non abbiamo determinato: dunque circa gr. 4 di prodotto su 10 restano allo stato di resine e forse ciò contribuisce a rendere poco comprensibile la reazione, la quale è altrettanto complessa quanto quella che ha luogo fra lo zinco e l'etere dicloroetilico (2). Non sarebbe certo difficile spiegare la formazione del metilal ammettendo la produzione di alcool metilico, ma vogliamo astenerci da ipotesi che non potremmo giustificare, limitandoci solo a segnalare come molto probabile la formazione dell'etere metilcloroetilico per l'azione del cloruro di metile sull'etere clorometilico in presenza di zinco o di cloruro di zinco:

$$O\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_3 \end{cases} + CH_3Cl = HCl + O\begin{cases} CH_2 . CH_2Cl \\ CH_3 \end{cases}$$

Questa reazione troverebbe in qualche modo riscontro nella decomposizione dei cloruri dei radicali acidi col cloruro ferrico.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1897.

(1) Klason, Berichte 1887, **20**, 8410.
(2) Wislicenus, Annalen 1884, **226**, 261.

Sull' etere clorometiletilico;

nota di A. DE GASPARI.

(*Giunta il 23 luglio 1897*).

Questo corpo, della formola $CH_2Cl . O . CH_2 . CH_3$, era stato descritto sommariamente da Favre [1], ed io l' ho ripreparato, per paragonarlo col suo isomero che si forma nell' azione dello zinco sull'etere clorometilico. L'ho ottenuto saturando con acido cloridrico un miscuglio, raffreddato in ghiaccio e sale, di aldeide formica al 40 %, con poco più della quantità teorica di alcool etilico, separando lo strato superiore che si produce e distillandolo, dopo averlo deacquificato su cloruro di calcio. Non presenta una temperatura costante di ebollizione, perchè si decompone parzialmente svolgendo acido cloridrico, ma la massima parte distilla alcuni gradi attorno a 80°, e si può ritenere che la sua temperatura di ebollizione sia 79-80°. Con l'acqua si decompone facilmente.

Gr. 0,2807 di sostanza fornirono gr. 0,4223 di cloruro di argento.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per C_3H_7OCl
Cloro	37,20	37,56

L' *acetato* $CH_2\langle{}^{O . CO . CH_3}_{O . CH_2 . CH_3}$ si ottiene facilmente per l' azione del cloroetere sull' acetato sodico. In un palloncino connesso con refrigerante a ricadere, si mette il cloroetere con eccesso di acetato sodico fuso e polverizzato: la reazione comincia già a freddo e bisogna raffreddare per moderarla; poi si riscalda a bagno ad olio verso 130° e si distilla. Dopo una o due rettificazioni. si ha l'acetato puro.

Gr. 0,2195 di sostanza fornirono gr. 0,4081 di anidride carbonica e gr. 0,1699 di acqua.

[1] Comptes rendus 1894, 119, 284.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_5$
Carbonio	50,69	50,84
Idrogeno	8,56	8,47

È un liquido di odore gradevole, più pesante dell'acqua, bollente a 130-131^0 alla pressione ridotta a zero di mm. 738,6.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Loglio 1897.

Derivati dell' acido beenico;

di GIULIO FILETI.

(Giunta il 23 luglio 1897).

L'acido beenico necessario per queste esperienze lo preparai col metodo di M. Fileti e Ponzio [1], cioè per riduzione dell'acido erucico con joduro di fosforo umido. Debbo anzi in questa occasione, per incarico del Prof. M. Fileti, rettificare una inesattezza nella quale si incorse nel descrivere il metodo di preparazione in parola, che cioè, non si tratta l'acido erucico con tre volte il suo peso di trijoduro di fosforo, ma con una volta e mezza soltanto; generalmente si adoperano in ogni operazione gr. 20 di acido per 30 di joduro.

Acido α-bromobeenico.

L' acido α-bromobeenico lo ottenni col metodo di Volhard [2]; osservai però che è conveniente in questo caso di variare le proporzioni delle sostanze che si mettono a reagire, di impiegare cioè un piccolo eccesso di fosforo sulla quantità indicata da Volhard e un grande eccesso di bromo. Invero, per ogni gr. 5 di acido beenico, adoperavo gr. 0,3 di fosforo rosso e circa gr. 8 di bromo, e poichè

[1] Gazz. chim. 1898, **28**, II, 392.
[2] Annalen 1887, **242**, 141.

la bromurazione non avveniva abbastanza facilmente, riscaldavo alla fine dell'operazione a bagno maria sino a che non si sviluppava più acido bromidrico. Scacciando l'eccesso di bromo, trattando con acqua e con un po' di acido solforoso, cristallizzando un paio di volte il prodotto dall' alcool in presenza di carbone animale ed estraendolo infine a freddo con etere per allontanare una piccola porzione che resta in esso indisciolta ([1]), si ottiene, per svaporamento del solvente, l'acido α-bromobeenico fondente a 70^0, solubile nei solventi organici ordinari.

Gr. 0,2994 di sostanza diedero gr. 0,1337 di bromuro di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{43}BrO_2$
Bromo	19,00	19,09

L'*etere etilico* si ha eterificando con acido cloridrico il bromoacido in soluzione alcoolica, distillando la maggior parte del solvente, precipitando con acqua e cristallizzando dall' alcool. Si fonde a 49-51^0 ed è solubile nei solventi organici ordinari.

Gr. 0,2088 di sostanza diedero gr. 0,0872 di bromuro di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{47}BrO_2$
Bromo	17.77	17,89

Acido α-ossibeenico.

Nel miglior modo si prepara l'acido α-ossibeenico, riscaldando a bagno d'olio, in apparecchio a ricadere, alla temperatura di circa 130^0 e per una giornata, il bromoacido con un eccesso di soluzione acquosa di idrato potassico al 50 $^0/_0$; si scioglie il sale in molta acqua, si precipita con acido solforico diluito e si cristallizza dall'alcool.

Se, invece di soluzione acquosa di idrato potassico, si adopera soluzione alcoolica, la quantità di acido α-ossibeenico che si forma

([1]) Questa piccola quantità di sostanza, che non fu ulteriormente esaminata, pare che contenga soltanto traccie di bromo e cbo quindi non sia un bibromoacido.

è relativamente piccola, poichè il prodotto principale della reazione consiste in acido etossibeenico. La separazione di questi due corpi si fa per trattamenti successivi a freddo con eteri di petrolio molto volatili; però, mentre si arriva ad ottenere allo stato puro l'acido α-ossibeenico, che è pochissimo solubile nel solvente adoperato, è difficilissimo di liberare completamente l'acido etossibeenico, molto solubile, dal composto che lo accompagna.

L'acido α-ossibeenico è molto solubile nei solventi ordinari, però negli eteri di petrolio bollenti a bassa temperatura (30-50°) è pochissimo solubile specialmente a freddo, mentre che si scioglie abbastanza nelle porzioni bollenti a temperatura più elevata. Si fonde a 96-97°.

I. gr. 0,2471 di sostanza diedero gr. 0,6704 di anidride carbonica e gr. 0,2793 di acqua;

II. gr. 0,2529 di sostanza diedero gr. 0,6870 di anidride carbonica e gr. 0,2810 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{22}H_{44}O_3$
	I.	II.	
Carbonio	73,99	74,09	74,15
Idrogeno	12,56	12,34	12,36

L'*etere etilico* fu ottenuto per eterificazione con acido cloridrico e precipitando la soluzione con acqua; se, prima di fare la precipitazione con acqua, si distilla il solvente, si ottiene un prodotto molto impuro. Si fonde a 70-71°.

Gr. 0,2079 di sostanza diedero gr. 0.5708 di anidride carbonica e gr. 0,2369 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{48}O_3$
Carbonio	74,92	75,00
Idrogeno	12,66	12,50

L'*acido α-etossibeenico*, ottenuto nel modo sopra descritto, si fonde attorno ai 60°, però, malgrado che le analisi abbiano dato buonissimi risultati, si deve ritenere che la sostanza contonga ancora almeno qualche traccia dell'acido ossibeenico.

I. gr. 0,2325 di sostanza diedero gr. 0,6422 di anidride carbonica e gr. 0,2638 di acqua;

II. gr. 0,2017 di sostanza diedero gr. 0,5549 di anidride carbonica e gr. 0,2278 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{24}H_{48}O_3$
	I.	II.	
Carbonio	74,94	75,01	75,00
Idrogeno	12,61	12,54	12,50

Acido α-cianobeenico.

Facendo bollire lungamente in apparecchio a ricadere e sotto leggera pressione la soluzione alcoolica dell' acido α-bromobeenico con un eccesso di cianuro potassico sciolto in piccola quantità di acqua, e decomponendo con acido cloridrico il prodotto nerastro della reazione, si ottiene l'acido α-cianobeenico, che si purifica sciogliendolo prima in etere per allontanare una sostanza nera colla quale è mescolato, e poi cristallizzandolo dall' alcool dopo decolorazione con carbone animale. Si fonde a 87-89^0 e verso 180^0 comincia a sviluppare un gas, lasciando come residuo probabilmente il nitrile. È bianco, si scioglie in tutti i solventi organici; dagli eteri di petrolio bollenti ad alta temperatura (80-110^0) si deposita in aghetti.

I. gr. 0,2105 di sostanza fornirono gr. 0,5857 di anidride carbonica e gr. 0,2251 di acqua;

II. gr. 0,2171 di sostanza fornirono gr. 0,6027 di anidride carbonica e gr. 0,2381 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{23}H_{43}O_2N$
	I.	II.	
Carbonio	75,88	75,71	75.62
Idrogeno	11,88	12,18	11,78

Acido eicosilmalonico.

Si fa bollire in apparecchio a ricadere l'acido α-cianobeenico con eccesso di idrato sodico in soluzione alcoolica: si svolge ammoniaca, e dopo una giornata la trasformazione in acido eicosilmalonico è completa. L'acido, messo in libertà dal sale, si tratta con carbone animale e si cristallizza dall'alcool.

Gr. 0,2221 di sostanza fornirono gr. 0,5862 di anidride carbonica e gr. 0,2353 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{44}O_4$
Carbonio	71,98	71,87
Idrogeno	11,76	11,46

Si fonde a 119-120° e a circa 150° comincia a svolgere anidride carbonica, lasciando un residuo che si fonde a 83° e che probabilmente è costituito da acido beenico. Si scioglie bene nei solventi organici ordinari, salvo che nel cloroformio ove è poco solubile; dalla benzina si deposita in aghetti.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1897.

Sulla determinazione della morfina nell' oppio; memoria di C. MONTEMARTINI e D. TRASCIATTI.

1. Le proprietà terapeutiche importanti dell'oppio e dei suoi preparati, il suo valore commerciale piuttosto elevato, le facili sofistificazioni cui esso va soggetto fino da quando cominciò ad essere articolo di scambi commerciali, hanno dato e continuano a dare grande impulso allo studio analitico di questa droga a fine di potere in modo indiscutibile fissarne il valore sia terapeutico che commerciale. Questo studio analitico, pressochè opera tutto degli ultimi sessanta anni, ha portato una grande quantità di metodi di saggio e li ha grandemente perfezionati, tanto che al presente

siamo molto avanzati dall'epoca in cui A. Ure [1] per comparare tra di loro le attività fisiologiche di diversi campioni di oppio ricorreva all'intensità della colorazione rossa che i loro estratti acquosi davano coi sali ferrici.

Attualmente, ed in questo concordano tutte le farmacopee dei diversi paesi, la bontà di uu oppio è giudicata dalla sua percentuale in morfina; dal punto di vista còmmerciale nulla c'è da osservare su tale convenzione, non però, ci pare, dal punto di vista terapeutico. Stando all'Husemann [2] " *l'azione dell'oppio deve considerarsi come la risultante delle azioni di tutti gli alcaloidi in esso contenuti* " ed " *in generale l'azione dell'oppio si può eguagliare a quella della morfina perchè essa si trova nell'oppio in proporzione maggiore di tutti gli altri alcaloidi* ". Questo vale per oppii di composizione media in cui la narcotina non superi un quarto della morfina, cioè non superi il 2,5 per cento se riteniamo 10 per cento, secondo le farmacopee, il tenore in morfina. Ma da analisi di Adrian [3] risulta che oppii, che pel tenore in morfina soddisferebbero i requisiti richiesti dalle farmacopee, possono contenere 3–3,8 e persino 3,9 per cento di narcotina. Se poi si vuole secondo criteri più recenti ritenere per composizione media di un oppio il rapporto di 10 : 6 tra la morfina e la narcotina, basta guardare le analisi di Fricker [4] e le analisi di K. Uyeno [5] che qui parzialmente riproduciamo

N. del campione	% di morfina	% di narcotina
1	11,727	9,258
3	10,044	11,052
4	12,942	7,294

per vedere che la narcotina può anche superare la morfina. Ora se si tien conto che secondo v. Schröder la morfina sta nel gruppo degli alcaloidi dell'oppio caratterizzato per la prevalenza dell'azione

(1) Arch. der Ph. XXVII, pag. 97, 1831.
(2) Husemann, " Arzneimittellelire ", vol. II, pag. 1057.
(3) Journ. de Ph. ez de Ch. (5), XXIV, pag. 526, 1891.
(4) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. IX, pag. 143, 1874.
(5) Apoth. Ztg. 1892, pag. 454.

narcotica, mentre la narcotina sta in quello caratterizzata dalla prevalenza dell' azione titanica, si comprende quanto sia precario il pesare gli effetti fisiologici di un oppio dalla sola morfina. Dovrebbero pertanto le farmacopee per un oppio prescrivere non solo il saggio della morfina, ma anche quello della narcotina, rigettando dalle applicazioni terapeutiche quegli oppii che contenessero più di una certa quantità di quest'ultimo alcaloide.

II. Comunque si pensi di questa nostra osservazione, nella presente memoria ci limitiamo ad uno studio comparativo dei metodi proposti per la determinazione della morfina nell' oppio, essendo questo il solo alcaloide contemplato nei saggi richiesti dalle farmacopee. Ci affrettiamo a soggiungere che ci limiteremo in metodi più recenti e che danno risultati più attendibili.

L'esame di questi metodi ci mostra subito che essi raggiungono lo scopo con tre vie differenti. In alcuni la morfina viene isolata, pesata oppure titolata con saggi acidimetrici; in altri la morfina non viene isolata, ma viene dosata volumetricamente per mezzo di qualche sua reazione caratteristica; in altri finalmente la morfina è dosata in base alle sue proprietà fisiche, specialmente, anzi esclusivamente le proprietà ottiche. I metodi della prima specie, che chiameremo *metodi per pesata*, sono i più numerosi, sono i più esatti e quelli esclusivamente adottati dalle farmacopee; di questi a preferenza ci occuperemo perchè i metodi volumetrici se si possono in molti casi applicare, in molti altri falliscono causa l'incostanza di composizione dell'oppio. Non abbiamo poi creduto doverci occupare in modo speciale dei metodi ottici perchè richiedono l'impiego di strumenti che una farmacopea non può pretendere da un farmacista.

III. Un appunto che si può muovere a molti lavori nei quali si propongono metodi nuovi di dosamento della morfina nell'oppio si è che gli autori si limitano a provare i loro metodi ed a confrontarli con altri prendendo in esame uno o duo campioni di oppio, e se ne prendono vari si tratta di oppii con tenore in morfina ben vicini, e quindi da supporre anche di composizione ben simile. Si trovano in tali lavori molte analisi dello stesso oppio collo stesso metodo per venire alla conclusione che esso dà risultati concor-

danti, quasi che, qualunque sia il metodo, si potessero avere risultati discordanti operando sempre nelle stesse condizioni e colla stessa diligenza.

Avuto riguardo alla diversa composizione qualitativa e quantitativa dell'oppio del commercio, per provare se un metodo è o no superiore ad un altro ci pare conveniente piuttosto mettere a riscontro varie analisi fatte su campioni di oppio ben diversi e vedere se le differenze fra i valori dati dai vari metodi si mantengono costanti o per lo meno dello stesso segno. Un cambiamento di segno in queste differenze ci mostrerebbe senz'altro la deficienza di uno o dell'altro dei metodi considerati almeno per l'oppio analizzato, e mostrerebbe così che uno dei metodi non è di applicazione generale. Ed a tale conclusione già arrivò p. es. Stillwell [1] che trovò che il metodo di Squibb dava risultati non attendibili per oppii poveri.

È questo nn fatto dovuto unicamente alla grande diversità di composizione naturale od artificiale che può esservi tra vari campioni di oppio, diversità che ha indotto molti analisti a dubitare se fosse possibile trovare un metodo di saggio generale per determinare la morfina in questa droga, e che indusse Procter [2] a dire che per stabilire il titolo esatto di un oppio conveniva analizzarlo con vari metodi.

Per premunirci, contro la fatta obbiezione ed in pari tempo per vedere sino a qual punto si potessero applicare i metodi che prenderemo in esame, fu nostra prima cura il procurarci campioni di oppio con tenore molto diverso in morfina, di provenienza diversa, e di diversa età. Scegliemmo nove campioni di oppio di Smirne, l'oppio prescritto dalle farmacopee, campioni che qui descriviamo; il percento in morfina che diamo pei singoli campioni fu determinato con un metodo di cui parleremo in seguito. Tutti i numeri riportati si intendono riferiti alle polveri essiccate a 100°.

A. Oppio in pani regolatoci dalla ditta Erba; lascia il 5,88 per cento di ceneri, di cui solo il 32,51 per cento insolubile nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 47,5 per cento, contiene il 16,80 per cento di morfina.

(1) Men. Scient. 1887, p. 480, riportato dall'Amer. Chem. Journ.

(2) Jahb. der Pharm. Parmac. Toxic. XI, p. 176, 1876.

B. Oppio in pani regolatoci dalla ditta Erba; lascia il 6,10 per cento di ceneri, di cui solo il 35,65 per cento insolubile nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 48,0 per cento, contiene il 15,80 per cento di morfina.

C. Oppio in pani regolatoci dalla ditta Erba; lascia il 6,10 per cento di ceneri, di cui solo il 45,62 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 52,8 per cento, contiene 12,60 per cento di morfina.

D. Oppio in pani regolatoci dalla ditta Erba; lascia il 4,45 por cento di ceneri, di cui solo il 45,20 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 56,2 per cento, contiene 8,36 per cento di morfina.

E. Oppio in polvere fornitoci dalla ditta Merck; lascia il 7,11 per cento di ceneri, di cui solo il 42,25 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 48,00 per cento, contiene 13,55 per cento di morfina.

F. Oppio in pani fornitoci dalla ditta Colonelli e Bordoni di Roma; lascia 4,11 per cento di ceneri, di cui solo 53,1 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua iascia un residuo del 60,2 per cento, contiene 8,67 per cento di morfina.

G. Oppio in pani esistente da più di dieci anni nel laboratorio chimico della direzione della Sanità; lascia 4,95 per cento di ceneri, di cui solo 27,30 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 47,82 per cento, contiene 16,55 per cento di morfina.

H. Oppio in pani esistente da più di cinque anni nella farmacia dell'ospedale di S. Spirito di Roma; lascia 6,34 per cento di ceneri, di cui solo 57,14 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 53,0 per cento, contiene 11,42 per cento di morfina.

K. Oppio in pani fornitoci da una farmacia di Roma; lascia 6,21 per cento di ceneri, di cui solo il 48,90 per cento insolubili nell'acqua; esaurito con acqua lascia un residuo del 54,7 per cento, contiene 13,51 per cento di morfina.

Dall'esame di questo quadro appare quanto siano differenti gli uni dagli altri i nostri campioni, variando in essi p. es. il residuo insolubile in acqua da 46,5 per cento pel campione A al 60,2 per cento pel campione F, e la morfina dal 16,80 per cento per A

al 8,36 per cento per D. Molto più distinta risulterebbe tale differenza se prendessimo in considerazione i valori in morfina trovati col metodo della nostra farmacopea, si vedrebbe allora la morfina passare dal 4,03 per cento per F, al 14,00 per cento per A.

IV. Cominciamo ora ad occuparci di quei metodi di determinazione della morfina che chiamammo *metodi per pesata.* In tutti questi metodi si possono distinguere le seguenti operazioni:

1° estrazione dell'alcaloide,

2° separazione delle sostanze che ne impediscono la precipitazione o precipitano insieme.

3° precipitazione e lavaggio dell'alcaloide.

4° analisi della purezza dell'alcaloide precipitato.

Con alcuni metodi a queste operazioni se ne fa precedere un'altra, si sottomette cioè la droga ad un lavaggio preventivo che ha per scopo di asportare parte delle sostanze che impedirebbero poi la precipitazione della morfina o che precipiterebbero con essa. Per tali lavaggi si impiegano liquidi in cui la morfina è insolubile o ben poco solubile; Flückiger prima propose di bollire l' oppio con etere (1), in altra memoria propose di lavare con una miscela di etere e cloroformio (2), Nagelvoort (3) propose il cloroformio solo, Clavier (4) propose il solfuro di carbonio; si potrebbero a tale scopo impiegare, quando la volatilità del liquido non costituisce un impedimento, l' etere acetico, la benzina, il toluolo, lo xilolo, che come risulta da una bella tavola pubblicata da Dieterich (5) sciolgono discretamente la narcotina e quasi niente la morfina.

Questo lavaggio preventivo è necessario per alcuni metodi, così per es. quello della nostra farmacopea col quale non si potrebbero eseguire i saggi di D ed F senza lavaggio, non però è necessasio per tutti i metodi. Schlickum ne nega l'utilità (6), e noi pure tro-

(1) Zeit. für anal. chem. XIX, p. 118, 1880.
(2) Arch. der Pharm. CCXXVII, p. 721, 1889.
(3) Journ. de Pharm. et de Ch. (5) XXII, p. 471, 1890.
(4) Jahb. de Pharm. Pharmac. Toxic. XI, p. 175, 1876.
(5) Jahb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XXII, p. 128, 1887.
(6) Arch. der Pharm. CCXXV, p. 13, 1887.

vammo che non dà vantaggio col metodo di Perger, infatti in due esperienze fatte coll'oppio C ottenemmo

con lavaggio con etere 12,29 per cento di morfina
senza „ „ „ 12,25 „ „ „

V. I liquidi che si impiegano per sciogliere la morfina sono l'acqua, l'acqua acidulata, l'alcool etilico e metilico, l'acqua di calce, l'acqua di barite. Una sì varia quantità di solventi fu suggerita coll'idea di non portare in soluzione sostanze nocive alla precipitazione della morfina. Noi facemmo esperienze per vedere se colla dialisi si potesse raggiungere meglio tale scopo.

Quantità pesate di oppio furono bagnate con acqua ed introdotte in gozzi di pollo od in sacchetti di pergamena artificiale, si immersero nell'acqua e l'acqua esterna fu rinnovata finchè dopo dodici ore di contatto alcune gocce evaporate a bagno maria non davano più la reazione con liquido di Fröhde. Ciò che rimaneva nel dializzatore fu posto in capsuline di platino ed essiccato a 100° sino a costanza di peso. Il residuo così ottenuto fu paragonato con quello che si ebbe esaurendo direttamente l'oppio con acqua e che fu registrato nella descrizione dei campioni.

Ecco i risultati avuti con gozzi di pollo:

Campione di oppio	Peso oppio impiegato	Peso del residuo	% di residuo insolubile	% residuo esaurimento semplice
E	gr. 3,618	gr. 1,700	47,00	48,00
F	„ 2,730	„ 1,653	60,05	60,20
G	„ 3,920	„ 1,843	47,02	47,82

e nella pergamena vegetale:

Campione di oppio	Peso oppio impiegato	Peso del residuo	% di residuo insolubile	% residuo esaurimento semplice
A	gr. 3,721	gr. 1,759	47,20	47,50
B	„ 3,532	„ 1,681	47,60	48,00
C	„ 4,892	„ 2,569	52,50	52,80
K	„ 4,771	„ 2,604	54,50	54,70

La dialisi dunque non porta alcun vantaggio perchè i residui sono quasi eguali a quelli che si hanno col semplice esaurimento con acqua; la piccola differenza che sempre si osserva è dovuta alle maggiori manipolazioni che si devono fare nel caso della dialisi. Del resto anche se la dialisi operasse una migliore cernita delle sostanze esistenti nell' oppio bisognerebbe respingere tale metodo essendosi dovuti impiegare dagli otto ai dodici giorni e masse fortissime di acqua per spogliare nei singoli casi l'oppio dalla sua morfina.

VI. Quando con qualunque liquido si cerca di portare in soluzione la morfina si trovano queste due vie. Alcuni impiegano il solvente a porzioni e continuano il trattamento fino all'esaurimento della droga, altri invece trattano l' oppio con una determinata quantità del solvente e ne prendono una parte aliquota. Bisognerebbe passare in rassegna tutti i lavori fatti sull'analisi dell'oppio per vedere chi si decide per l'una e chi per l'altra di queste due vie, si tratta però generalmente di saggi empirici, in cui si tien quasi unicamente conto del tempo richiesto dall' analisi, e le ragioni di tale decisione si trovano discusse da pochi, basta citare a questo riguardo Petit [1] e Flückiger [2] che stanno per la parte aliquota, Stillwell [3], Wainwright [4] e Dott [5] che stanno per l' esaurimento. Le ragioni addotte da questi autori per sostenere una o l'altra tesi si riducono a queste: l'esaurimento richiederebbe troppo liquido, renderebbe quindi necessaria l' evaporazione che produrrebbe perdite di morfina; l' oppio cedendo generalmente più del 50 per cento all' acqua, ben poca morfina può rimanere indisciolta quando si maceri convenientemente la droga col solvente. I sostenitori invece dell'esaurimento rispondono che nulla è la perdita per l' evaporazione in paragone di quella per mancata soluzione, perchè l'oppio al pari di precipitati gelatinosi, al pari del nero animale tenacemente ritiene le ultime parti di morfina.

[1] Nel 1862 in una tesi e poi ritorna sull'argomento nel Journ. de Pharm. et de Ch. (5), V, p. 888, 1882.

[2] Arch. dar Pharm. CCXXIII, p. 264, 1885.

[3] Mon. Scient. 1887, p. 480 e poi al Meeting at the boll. of Pharm., 4 febb. 1895.

[4] Journ. of the Soc. of ch. Jud. 1895. p. 854.

[5] Journ. of the Soc. of ch. Jud. 1896, p. 91.

A prima vista parrebbe che la perdita dovuta al prelevamento di parte aliquota dovesse avere importanza per quei liquidi che esercitano pura azione solvente, non per quelli che come gli acidi, l'acqua di calce o di barite hanno pure un'azione chimica. Contro tale opinione sta un'esperienza di Squibb riportata da Stillwell (1): egli trattando l'oppio con un dato peso di acqua di calce, prelevando tanto liquido corrispondente alla metà dell'oppio impiegato e determinando in esso la morfina ne trovò gr. 0,544; esaurendo poi l'oppio rimasto insieme all'altra parte del liquido trovò gr. 0,595 di morfina; osservò poi che la somma delle due morfine dava un per cento inferiore di 1 circa al vero per cento dell'oppio, ed attribuiva questo al fatto che la morfina viene in queste esperienze precipitata in una massa doppia di liquido.

Un'esperienza fatta colla barite ci mostrò che qui pure il prelevamento di una parte aliquota produrrebbe un errore non indifferente. Si misero in una bevuta gr. 19,989 dell'oppio E, poi gr. 28,75 di idrato di barite cristallizzato e finalmente gr. 248,571 di acqua; dopo avere portato, come richiede il metodo di Perger, all'ebollizione, mantenemmo la bevuta per due ore in luogo tiepido agitando di frequente. Filtrammo allora gr. 139,192 di liquido e su questo eseguimmo l'intero procedimento di Perger; nella porzione rimasta determinammo pure col metodo di Perger la morfina esaurendo però l'oppio come richiede tale metodo. Le due quantità di morfina pesate erano rispettivamente di gr. 0,842 e gr. 1,227, calcolando da esse il per cento in morfina dell'oppio (2) risulta

dalla 1ª analisi 8,75 per cento
dalla 2ª analisi 11,83 per cento

ed appare evidente l'errore del prelevamento della parte aliquota. Se si sommano le due quantità di morfina ottenute e colla somma si fa il per cento in morfina dell'oppio E, esso risulta eguale a 10,35, ed è inferiore al valore 13,04 che si trova per tale oppio quando, come vedremo in seguito, lo si analizza col metodo di Perger. In questo caso la perdita oltre che essere attribuita, come

(1) Mon. Scient. 1887, p. 430.

(2) Si ammetta in questo calcolo che la barite sia tutta in soluzione.

nel caso di Squibb sopra citato, al fatto che la morfina è precipitata in una massa maggiore di liquido, ci pare più logico attribuirla nella massima parte all'aver tenuto per due ore ad alta temperatura l'estratto acquoso dell'oppio in presenza di barite.

Abbiamo pure voluto fare un'altra esperienza di questo genere per vedere la perdita dovuta al prelevamento di parte aliquota quando il solvente non esercita azione chimica. Esperimentammo a questo proposito col metodo descritto nella nostra farmacopea· 10 gr. di oppio furono trattati con 100 gr. di acqua, si prelevarono gr. 53 dell'estratto ed in essi si determinò la morfina. Si esaurì l'oppio rimasto coli'altra porzione di liquido con acqua, la soluzione fu concentrata sino a 53 gr. ed in essi si determinò la morfina sempre col metodo della farmacopea. Le due porzioni di morfina pesavano rispettivamente gr. 0,506 e gr. 0,599 ed i per cento calcolati con esse corrispondono a 10,12 ed 11,98.

Tanto dunque con solventi ad azione semplice, che con quelli ad azione chimica vi è un errore nel prelevare una parte aliquota. Noi riteniamo difettosi tutti i metodi in cui non si esaurisce l'oppio col solvente.

VII. Ritenuto che per un saggio esatto di un oppio è necessario esaurirlo col solvente, ci sembra che non tutti i solventi citati al § 5° siano buoni; noi rigetteremo i due alcoli. Innanzi tutto perchè tali alcoli sciolgono una maggior proporzione di oppio che non gli altri solventi, e la precipitazione della morfina si dovrebbe quindi fare in seno ad un liquido più carico di sostanze estrattive. In secondo luogo perchè l'alcool anche bollente, come è impiegato nel metodo di Merck, non estrae completamente la morfina, e Venturini ([1]) trova l'alcaloide nel residuo.

Si devono però nell'impiego di alcuno dei citati solventi evitare delle operazioni che potrebbero alterare la morfina, quali per es. un' ebollizione od un riscaldamento troppo prolungato nei trattamenti con acqua di calce o di barite. In due esperienze fatte col metodo di Perger cogli oppii C e K non avendo ben neutralizzata la barite con acido carbonico, trovammo pochi milligrammi di morfina, essa si era quasi interamente distrutta quando si dovette

([1]) Gazz. chim. 1886, pag. 239.

tirare a secco a bagno maria. Si ha una prova diretta di ciò colla seguente esperienza. Esaurimmo io apparecchio Soxlet 20 gr. di oppio con cloroformio, al residuo di evaoorazione del cloroformio aggiungemmo 1 gr. di morfina, 20 gr. di barite cristallizzata, 150 cc. di acqua e facemmo bollire per sedici ore rinnovando sempre l'acqua. Dopo tale operazione il liquido dava appena sensibile reazione col reattivo di Fröhde, mentre per la morfina aggiuntavi avrebbe dovuto darne una vivissima.

Se poi si impiega come solvente acqua acidulata si deve avere l'avvertenza di precipitare l'acido prima di fare la precipitazione della morfina coll'ammoniaca, perchè il sale ammoniacale che così si formerebbe eserciterebbe un' azione solvente sulla morfina. Del resto l'impiego dell'acqua acidulata riesce inutile se si pensa che la morfina si trova nell' oppio allo stato di sale eccetto una piccolissima quantità che, come asserisce Dieterich ([1]), vi esiste allo stato libero, tale quantità è però così esigua che la si può trascurare senza errore nella determinazione morfiometrica dell'oppio.

Vedremo in seguito come bene riesca per scopo analitico l'esaurimento di un oppio con soluzioni concentrate di sali minerali. Come già anche Robinet ([2]) aveva notato, l'impiego di nitrato potassico, cloruro di sodio, solfato di magnesio impedisce la soluzione di molte sostanze cerose, e permette di avere della morfina più pura.

Dobbiamo pure far notare che Flückiger ([3]) avendo cercato di esaurire con etere, in un apparecchio a spostamento, 5 gr. di oppio, ottenne dopo vari giorni un liquido ricco in morfina, ma così impura che non lo studiò.

VIII. Portata la morfina in soluzione prima di precipitarla è conveniente cercare di separare le sostanze che potrebbero precipitare con essa. Tali sostanze in generale sono gli altri alcaloidi dell'oppio, specialmente la narcotina, alcune materie cerose, il meconato di calcio, sostanze che con qualsiasi solvente si esaurisca l'oppio è quasi impossibile non portare parzialmente in soluzione, massime se si pensa che l'oppio ha sempre reazione acida.

([1]) Jarhb. dei Parm. Parmac. Toxic. XXII, p. 127, 1887.
([2]) Arch. der Pharm. XVIII, p. 255, 1826.
([3]) Arch. der Pharm. CCXXIII, p. 254, 1885.

Si usano vari artifizi per raggiungere l'intento. Nella prima edizione della farmacopea austriaca è consigliato di saturare l'estratto con cloruro di sodio e filtrare dopo ventiquattro ore. Schacht [1] fa bollire l'estratto acquoso con nero animale, ma come prova Fricker [2] ciò produce perdite troppo forti. Cleaver [3] per gli estratti acquosi propone di aggiungere uu debole eccesso di ammoniaca e filtrare immediatamente, ritenendo che la morfina non precipiti che dopo un certo tempo; molto più ragionatamente Dieterich [4] aggiunge una quantità limitata di ammoniaca che egli determina con apposite esperienze e filtra; Schlickum [5] propone un artificio per neutralizzare esattamente con ammoniaca e dopo filtra pure. Lo stesso Dieterich [6] tenta inutilmente di scolorire l'estratto acquoso dell'oppio sciogliendovi dell'acetato di piombo e precipitando il piombo in una corrente di acido solfidrico.

Senza insistere ulteriormente diremo che l'artifizio più usato è quello di aggiungere, prima della precipitazione coli' ammoniaca, dell'etere od etere acetico il quale serve ad esportare gli alcaloidi dell'oppio, la morfina eccettuata, ed altre sostanze estrattive. Non tutte però le sostanze estrattive dell'oppio sono solubili nell'etere, alcune che vi sono insolubili precipitano poi per l'aggiunta di ammoniaca; fu allora suggerita l'aggiunta di alcool al liquido da precipitare, essendosi osservato che tali sostanze vi si scioglievano. Questa aggiunta di alcool ha suscitato, per essere la morfina solubile in tale liquido, una polemica tra i sostenitori del metodo di Flückiger e quelli del metodo di Helfenberger (Dieterich), polemica che riteniamo inutile qui riassumere massime perchè, anche dalle nostre esperienze che riporteremo in seguito, risulta che tali due metodi sono da rigettare. Ricorderemo solo, e questo ci tornerà utile nella discussione speciale dei metodi, le esperienze di Teschemacher e Smith [7] le quali stabilirono che si può sino ad un certo punto aggiungere impunemente alcool all'estratto acquoso

(1) Arch. der Pharm. CLXIV, pag. 118, 1868.
(2) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. IX, p. 148, 1874.
(3) " " " " " XI, p. 175, 1876.
(4) " " " " " XXII, p. 121, 1887.
(5) Arch. der Pharm. CCXXV, p. 18, 1887.
(6) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XXII, p. 126, 1887.
(7) Chem. News., 8 marzo 1888.

senza che in presenza di etere ne venga a soffrire la precipitazione della morfina.

IX. Quando l' estratto dell' oppio è convenientemente preparato si fa la precipitazione della morfina con ammoniaca, non è dà adoperarsi qualche altro alcali per essere la morfina ivi solubile. In questa precipitazione bisogna aver cura di aggiungere ammoniaca sino a che si comincia a percepirne l' odore perchè la morfina, quantunque poco, è un po' solubile in liquidi ammoniacali, come lo dimostrano le seguenti esperienze che abbiamo voluto eseguire per avere un criterio sulla grandezza di tale solubilità.

In sette bocce chiudibili con buoni tappi a smeriglio ponemmo della morfina in fina polvere, 125 cc. di acqua, poi in ognuna mediante buretta graduata aggiungemmo una porzione di ammoniaca normale. Le bocce furono tenute in un ambiente a temperatura oscillante tra 15-16° ed agitate di quando in quando; dopo sette giorni fu da ogni boccia prelevata una porzione di soluzione, di 100 cc., fu evaporata questa porzione in capsula di platino a bagno maria, e così determinata la morfina scioltasi. I risultati delle esperienze sono riuniti nella seguente tavola:

cc. di NH_3 aggiunti ai 125 cc. di acqua	gr. di NH_3 in 100 cc. di liquido	morfina trovata in 100 cc. di liquido
cc. 0	gr. 0,0000	gr. 0,0195
„ 0,63	„ 0,0087	„ 0,0392
„ 1,25	„ 0,0168	„ 0,0500
„ 3,50	„ 0,0432	„ 0,0780
„ 7,00	„ 0,0901	„ 0,1025
„ 14,00	„ 0,1712	„ 0,1250
„ 28,00	„ 0,3111	„ 0,1395

la quantità dunque di morfina che si scioglie in un'acqua ammoniacale cresce molto rapidamente al cresce dell'ammoniaca.

Abbiamo tentato con saggi acidimetrici di determinare la quan-

tità di morfina che si scioglieva in un estratto acquoso di oppio in cui si era precipitata la morfina; dai risultati molto irregolari di tali esperienze possiamo solo dedurre che la presenza delle sostanze estrattive dell'oppio non fa variare sensibilmente la quantità di morfina che è fatta sciogliere dall'ammoniaca nei limiti di concentrazione sopra presi.

Perchè la precipitazione della morfina sia completa è necessario un certo tempo che pei singoli metodi vien fissato con esperienze apposite, in generale un tempo minore produrrebbe perdite, ed un tempo maggiore farebbe precipitare altre sostanze oltre la morfina. Nei metodi poi in cui la precipitazione è fatta in presenza di alcool, ed anche in quelli in cui è fatta in molto liquido, hanno influenza la temperatura e l'agitazione come vedremo potersi dedurre da esperienze di Dieterich di cui discorreremo in seguito.

Finalmente avvertiamo che in causa della solubilità della morfina nei liquidi da cui la si precipita, migliori saranno quei metodi in cui, con conveniente evaporazione, si ridurrà al minor volume possibile tali liquidi.

Quando la morfina è precipitata la si raccoglie su filtri pesati e qui crediamo giusto impiegare, come suggeriscono Flückiger (1) e Schlickum (2), due filtri di egual peso piegati insieme per quei metodi in cui il lavaggio della morfina è fatto con limitate quantità di liquido; si evita così l'errore proveniente dall' aumento in peso del filtro in causa del non perfetto lavaggio.

Il lavaggio della morfina ha per scopo di portar via le acque madri degli alcaloidi e le sostanze estrattive che sono precipitate insieme. Si riesce a diminuire le perdite inevitabili in tale lavaggio servendosi, come propose Teschemacher (3) di una soluzione alcoolica e di una acquosa di morfina. Gli altri alcaloidi e parte delle sostanze estrattive poi si possono lavare concordamente con etere, cloroformio, benzina purchè prima si faccia essiccare la morfina e non la si impieghi bagnata come vogliono alcuni metodi.

Per quanta cura si ponga nella precipitazione e nel raccogliere la morfina sono inevitabili delle perdite dovute alla solubilità del-

(1) Zeits. für anal. Ch. XIX, p. 118, 1880.
(2) Arch. der Pharm. CCXXV, p. 13, 1887.
(3) Chem. News XXXV, 47, 1877.

l'alcaloide nel liquido da cui si precipita. Mylius [1] propone l'impiego di un termine di correzione cho egli calcola pel metodo di Flückiger. Se però si tien conto che le esperienze non si fanno sempre alla stessa temperatura, che la varia quantità di ammoniaca libera nel liquido precipitante ne fa variare il potere solvente, che è impossibile nei vari casi sapere preventivamente la quantità di questa ammoniaca libera, si capisce che debba mancare la confidenza in tale termine di correzione determinato una volta per sempre. Si può ricorrere ad esso nell'impiego di metodi che falsamente prescrivono il prelevamento della parte aliquota, perchè allora la precipitazione si fa in presenza di molto liquido; preferiamo adottare metodi in cui si elimina il più possibile la perdita in questione precipitando la morfina dagli estratti di oppio concentrati al massimo grado.

L' essiccamento della morfina si può fare impunemente in una stufa di Gay-Lussac ad acqua bollente; una porzione di morfina cristallizzata e polverizzata tenuta per trentasei ore in tale condizione non soffrì perdita di peso.

X. La morfina pesata difficilmente rappresenta (prescindendo dalle perdite) la morfina esistente nell' oppio, è quasi sempre inquinata da altre sostanze. Consigliano alcuni, e tra questi il Porger [2], di scioglierla in un acido, preferibilmente l' acetico, e riprecipitarla; risaltano però subito le perdite cui si va incontro per tale via, e l' inutilità del procedimento se la morfina è accompagnata da altri alcaloidi. Quando la colorazione dell'alcaloide, o la sua perfetta solubilità nell'acqua di calce ci fanno sospettare che la morfina non sia pura noi preferiamo applicare termini di correzione. Noi d'accordo con Kebler [3] disponiamo nel seguente ordine di preferenza tutti i vari metodi di correzione proposti, ad onta delle osservazioni fatte da Dott [4] nel calcolare le ceneri della morfina come meconato di calcio:

1° metodo delle ceneri, si determinano le ceneri della morfina e si convertono in meconato di calcio;

(1) Arch. der Pharm. CCXV, p. 310, 1879.
(2) Journ. für pr. Ch. (2) XXIX, p. 97, 1881.
(3) Journ. of the Soc. of ch. Jud. 1895, p. 464.
(4) Journ. of the Soc. of ch. Jud. 1896, p. 91.

2° metodo della titolazione della morfina con acidi servendosi dell'emotosilina (anche della cocciniglia) come indicatore;

3° metodo dell'esaurimento della morfina con acqua di calce;

4° metodo dell'esaurimento della morfina con alcool assoluto.

Di questi metodi di correzione il più spiccio è certamente il secondo, è anche abbastanza esatto se si impiegano soluzioni decimonormali, o meglio ventesimonormali, e si esperimenta come vuole Dieterich ([1]) aggiungendo prima un eccesso di acido e titolandolo colla soda; infine esso rende inutile la diretta pesata della morfina producendo così un risparmio di tempo.

XI. Premesse queste condizioni generali sui metodi per pesata passiamo ad esaminare dettagliatamente i più importanti, ci limiteremo, come già avvertiremo al principio di questo lavoro, a quelli che sono adottati da qualche farmacopea o lasciano prevedere molta esattezza. Non prendemmo in considerazione nessuno dei metodi in cui si impiega l'alcool per sciogliere la morfina per le ragioni già esposte; numerosi sono tali metodi, sono i primi proposti come per es. quello di Guillermond ([2]) e di Roussille ([3]), ed anche recentissimamente Dott ([4]) ne propose nuovamente uno dal quale elimina l'errore della precipitazione in presenza di alcool concentrando l'estratto.

Metodo di Flückiger ([5]).

XII. È il metodo adottato dalla nostra farmacopea e quello che ha dato origine alle più grandi discussioni. L'oppio viene prima lavato con etere, poi macerato con una certa quantità di acqua, trascorse dodici ore si prende una parte aliquota dell'estratto, vi si aggiunge alcool, etere ed una data porzione di ammoniaca; dopo ventiquattro ore si raccoglie la morfina che si lava con etere.

Si tratta quindi di un metodo che presenta tutti i difetti del

([1]) Pharm. Centrh. 1895, p. 21.

([2]) Journ de Pharm. et de Ch. (4) VI, p. 102, 1849.

([3]) Bull. soc. chim. (2) VI, p. 104.

([4]) Journ. of Soc. of. ch. Jud. 1896, p. 91.

([5]) Pharm. Ztg. 1879, N, 57; anche Zeitsc. für anal. Ch. XIX, p. 118, 1880.

prelevamento della parte aliquota e quelli dipendenti dal fare la precipitazione in liquido alcoolico, non può quindi dare buoni risultati. Infatti ecco quelli da noi ottenuti applicando il metodo secondo le prescrizioni della nostra farmacopea:

Campione di oppio	% morfina secondo farmacopea	% morfina vero	% morfina corretto
A	14,35	16,70	16,55
B	12,30	15,80	14,50
C	10,10	12,00	12,20
D	6,40	8,36	8,60
E	10,12	13,55	12,32
F	4,08	8,67	6,28
K	7,36	13,51	9,56

è quindi molto inferiore il per cento dato da questo metodo al per cento che diamo sotto il titolo di vero nella terza colonna della tavola e che vedremo in seguito determinato. Se per di più si considerano due oppii che come E e K hanno un per cento di morfina quasi eguale, si vede che col metodo in questione si dovrebbero giudicare ben diversamente.

Mylius [1] con apposite esperienze ha colcolato un termine di correzione per questo metodo; esso consiste nell'aggiungere gr. 0,088 alla morfina che si pesa. Siccome Mylius esporimenta con 8 gr. di oppio anzichè con 10, così per applicare analoga correzione al metodo della nostra farmacopea bisognerà aggiungere alla morfina pesata gr. 0,110. Basandoci su questa data calcolammo i per cento in morfina corretti che registrammo nella quarta colonna della soprascritta tavola. Si desume da tali numeri che per alcuni oppii il metodo della nostra farmacopea può coll'applicazione della correzione dare un risultato attendibile, per alcuni altri però anche il valore corretto è di molto diverso dal vero.

(1) Arch. der Pharm. CCXV, p. 310, 1879.

Modificazioni al metodo di Flückiger diedero origine a metodi più precisi; questi sorsero quando si studiarono le condizioni della precipitazione. Anche noi nelle nostre esperienze dovemmo subito accorgerci che le irregolarità dei risultati provenivano da variazioni anche non grandi in queste condizioni, per es. col campione F d'estate ad una temperatura di 23–25° non si riusciva a veder precipitare la morfina che dopo 36 o 48 ore.

Mylius nello stesso lavoro in cui determina il citato termine di correzione studia pure l'influenza dovuta alla temperatura, all'agitazione, alla durata della precipitazione. Geissler (¹) mostrando la necessità, quando si fa la precitazione di aggiungere prima l'alcool, poi l'etere, poi l' ammoniaca, studia pure l' influenza della temperatura e della durata. Flückiger (²), nel rapporto alla commissione per la farmacopea tedesca, ribatte molte delle accuse fatte al suo metodo, si trincera dietro il fatto che la farmacopea richiede per l'oppio *al minimo il 10 per cento* di morfina, attribuisce alla durata della precipitazione la non concordanza dei risultati da molti ottenuti col suo metodo. Chi fa il più gran numero di osservazioni al metodo è Dieterich, spinto a ciò dal voler dimostrare la superiorità del metodo di Helfenberger. In una serie di pubblicazioni che si succedono dal 1886 al 1890 trova di più importante che (³) grande è l'influenza dell'agitazione a segno da dare per uno stesso oppio 7,95 o 13,74 per cento a seconda che si fa o non si fa l'agitazione con una macchina, la durata della precipitazione essendo di dodici ore. Studiando l'influenza della temperatura (⁴) sull'estrazione e sulla precipitazione dell'alcaloide, trova che la temperatura di 40° è la più conveniente per l' estrazione, quella di 16° per la precipitazione. Determinando poi l' influenza esercitata dall' agitazione sui sali di calcio che precipitano (⁵), trova che la precipitazione della morfina è tanto più rapida e copiosa e con maggior tenore in sali di calcio quanto più si agita. A queste esperienze bisogna aggiungere le belle determinazioni di Teschemacher e

(¹) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XVIII e XIX, p. 339, 1883 - 1884.
(²) Arch. der Pharm. CCXXIII, p. 254 e 290, 1885.
(³) Arch. der Pharm. CCXXIV, p. 502, 1886.
(⁴) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XX, p. 109, 1885.
(⁵) Arch. der Pharm. CCXXIV, p. 938, 1886.

Smith [1] per mostrare l'influenza dell' alcool e della massa di liquido sulla perdita in morfina.

A questo punto Flückiger [2] accettando alcune delle osservazioni fatte pubblica una modificazione al suo metodo. Lava la droga con miscela di etere e cloroformio, riduce a due ore la durata della macerazione, prescrive di aggiungere prima della macerazione 7,5 cc. di alcool [3] anzichè 12 gr. e 15 cc. di etere. Mantiene quindi tutti i difetti dipendenti dalla parte aliquota, e per di più Dieterich [4] gli rimprovera di avere sempre mantenuta la precipitazione in presenza di alcool; determinazioni di confronto con altri metodi diedero sempre risultati inferiori.

La morfina che si raccoglie col metodo di Flückiger è bellissima, non lascia ceneri.

Abbiamo creduto opportuno dare oltre le nostre esperienze anche alcuni dati bibliografici relativi a questo metodo, per dimostrare quanto generale sia la condanna di un metodo che varie farmacopee, compresa la nostra, prescrivono.

Metodo di Helfenberger.

XIII. Non impiegammo la prima modificazione proposta da Dieterich [5], ma la seconda [6].—Gr. 6 di oppio si macerano per un'ora da 54 gr. d'acqua, si prelevano 42 gr. di estratto a cui si aggiungono 2 cc. di ammoniaca normale e si filtra subito. A 36 gr. del filtrato si aggiungono 10 gr. di etere, 4 cc. di ammoniaca normale e dopo 5 o 6 ore si raccoglie la morfina.

La polemica sopra accennata di Dieterich contro il metodo di Flückiger fu sostenuta per mostrare che questo metodo è migliore. Il punto più criticato di questo metodo fu l'aggiunta dei 2 cc. di ammoniaca normale per ottenere la neutrallizzazione; Schlickum [7] a questo riguardo osserva che in causa dell'incostante composizione

(1) Chem. Newos, 3 marzo 1888.

(2) Arch. der Pnarm. CCXXVII, p. 721, 1889.

(3) Flückiger lavora 8 gr. di oppio anzichè 10 gr. come richiede la nostra farmacopea.

(4) Pharm. Centrh. 1889, p. 582 e 602.

(5) Arch. der Pharm. CCXXIV, p. 1023, 1886.

(6) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XXII, p. 121, 1887.

(7) Arch. der Pharm. CCXXV, p. 13, 1887.

dell'oppio tale prescrizione è molto precaria. Schacherl [1] poi osservò che le divergenze fra questo metodo e quello di Flückiger non dipendono solo dalla mancanza dell'aggiunta di alcool nel liquido in cui si fa la precipitazione.

Comunque sia questo metodo, al pari di quello di Flückiger, non può dare risultati esatti pel prelevamento de'la parte aliquota, e perchè si precipita la morfina in una massa troppo forte di liquido.

Ecco i nostri risultati:

Campione di oppio	°/₀ di morfina secondo Helfenberger	°/₀ di morfina vero	°/₀ di morfina secondo Flückiger
A	11,05	16.70	14,35
B	11,40	15,80	12,30
C	7,68	12,00	10,10
D	5,10	8,36	6,40
E	10,15	13,55	10,12

Contrariamente a ciò che ottiene Schacherl nel sopra citato lavoro, noi otteniamo sempre meno morfina che col metodo di Flückiger.

La morfina qui ottenuta non lascia ceneri, è però più colorata di quella ottenuta col metodo di Flückiger.

Medoto di Helfenberger con esaurimento.

XIV. Cornwell [2] modifica il metodo di Helfenberger nel senso di esaurire l'oppio anzichè prendere una parte aliquota dell'estratto. Dieterich [3] trova che piccolo è il vantaggio che si ha con tale modificazione. Esaurimmo 6 gr. di oppio con acqua, concentrammo

(1) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XXIX, p. 149, 1894.
(2) „ „ „ „ „ XXIII, p. 86, 1888.
(3) „ „ „ „ „ „ p. 87, 1888.

fino a che l'estratto pesava 58 gr., aggiungemmo 2 cc. di ammoniaca normale e filtrammo 50 gr. del liquido. In questi 50 gr. precipitammo la morfina aggiungendo 12 gr. di etere e 4 cc. di ammoniaca normale.

Ecco i risultati avuti :

Campione di oppio	% di morfina Helfenberger con esaurimento	% di morfina Helfenberger semplice	% di morfina vero
A	10,46	11,05	16,70
B	11,52	11,40	15,80
C	10,28	7,68	12,00
D	4,40	5,10	8,36
E	10,44	10.15	13,55

Pel solo saggio C si avrebbe un vantaggio esaurendo, per gli altri non vi sarebbe vantaggio, anzi per A e D si avrebbero perdite che Dieterich propende a credere causate dalla concentrazione, e che noi piuttosto attribuiamo al fatto che il liquido da cui si precipita la morfina è qui molto più carico di sostanze estrattive.

La morfina non lascia ceneri, è però, come avvertì già Dieterich, più colorata di quella ottenuta col semplice metodo di Helfenberger senza esaurimento.

Metodo di Portes e Langlois (1).

XV. È un metodo alla calce che può considerarsi come una modificazione di un metodo già sino dal 1840 proposto dal Mohr (2); è un metodo praticato dalla Società farmaceutica di Parigi (3), adottato dalla farmacopea degli Stati Uniti d'America nell'edizione del 1840 (4) e dalla farmacopea inglese. Noi lo sperimentammo

(1) Jahrb. der Pharm. Parmac. Toxic. XVI e XVII, p. 255, 1881 - 1882.
(2) Ann. der Pharm. XXXV, p. 120, 1840.
(3) Pharm, Zeitung 1882, p. 443.
(4) Nell'edizione del 1890 della stessa farmacopea si trova un altro metodo.

come lo descrive Langlois (1) colla sola modificazione che per ovviare l' inconveniente rilevato da Petit (2) della solubilità della morfina nei sali ammoniacali, impiegammo per precipitare la morfina meno cloruro di ammonio, come suggerisce Conroy (3).

Si macinano 15 gr. di oppio con 9 gr. di calce spenta, si aggiungono 150 ce. di acqua. Dopo mezz' ora a 100 cc. del liquido si aggiungono 20 cc. di etere, 3 gr. di cloruro di ammonio e trascorse due ore si raccoglie la morfina che si lava con poca acqua.

È al pari di tutti i metodi alla calce un metodo sbrigativo; come però tutti i proposti ha il difetto del prelevamento della parte aliquota.

Ecco le nostre esperienze :

Campione di oppio	% di morfina secondo Langlois	% di morfina vero
C	10,09	12,00
D	5,89	8,36
E	11,60	13,55
H	5,53	11,42
K	9,58	13,51

I risultati sono tutti dunque inferiori al vero. Raccogliemmo ed incenerimmo la morfina di varie determinazioni; gr. 1,8700 di essa diedero gr. 0,0070 di ceneri ; la morfina di questo metodo lascia quindi il 0,37 per cento di ceneri, esse hanno reazione neutra.

Delle varie modificazioni proposte a questo metodo noi non ci fermammo che su quella di Cannepin e Van Eijk che più di ogni altro studiarono rigorosamente i metodi alla calce.

(1) Répert. de Pharm. 1882, p. 100.
(2) Journ. de Pharm. et de Ch. (5) V, p. 882, 1882.
(3) Jahrb. der Pharm. Pharmac. Toxic. XX, p. 110, 1885.

Metodo di Cannepin e Van Eijk [1].

XVI. Le modificazioni che apportano al metodo di Portes e Langlois consistono nel macerare l'oppio con una soluzione di cloridrato di morfina a titolo determinato anzichè con acqua, nell'aggiungere solo gr. 0,5 di cloruro di ammonio per l'impiego di 4 gr. di calce spenta, nel lavare la morfina con acqua satura di morfina.

Resta però sempre il difetto del prelevamento della parte aliquota.

Ecco i risultati avuti, di fianco ad essi scriviamo pure quelli avuti col metodo di Langlois :

Campione di oppio	% di morfina secondo Cannepin	% di morfina secondo Langlois	% di morfina vero
A	10,94	—	16,70
B	11,76	—	15,80
C	10,76	10,09	12,00
D	6,74	5,89	8,36
E	11,42	11,60	13,55
G	13,00	—	16,55
H	5,84	5,53	11,42
K	10,12	9,58	13,51

I valori sono in generale un po' superiori a quelli del metodo di Langlois, ma però sono ancora distinti da quelli che chiamiamo veri.

Fu anche qui raccolta la morfina delle varie esperienze ed una porzione fu incenerita ; gr. 1,2430 di morfina diedero gr. 0,0060 di ceneri a reazione neutra; questa morfina dunque lascia 0,48 per cento di ceneri, è perciò meno pura di quella del metodo di Langlois.

[1] Bull. de la Soc. chim. (3) IX, p. 487, 1898.

Metodo di von Perger [1].

XVII. È un metodo che non trovammo applicato da nessuno quantunque presenti tutte le garenzie per essere preso in seria considerazione, forse la sua dimenticanza è dovuta al richiedere manipolazioni troppo lunghe. Ne facemmo uno studio speciale.

Da 10 a 20 gr. di fina polvere di oppio sono mescolati con 15 a 30 gr. di barite cristallizzata e fatti bollire per qualche istante con 150 a 200 cc. di acqua; si separa il liquido per filtrazione e decantazione ed il residuo si bolle con poca acqua di nuovo e si ripete l'operazione finchè il liquido che filtra non dia più la reazione della morfina col reattivo di Fröhde. Si neutralizza la barite con acido carbonico, si tira a secco a bagno maria, si estrae con alcool assoluto, si scaccia l'alcool ed al residuo secco si aggiungono 15 cc. di acqua leggermente ammoniacale. Dopo 24, meglio 48 ore, si raccoglie ia morfina, si essicca a 40°, si tratta il filtro con cloroformio finchè un saggio del liquido evaporato su vetro da orologio, il residuo sciolto in acido cloridrico e la soluzione trattata con soda, si abbia solo una traccia di intorbidamento. Dopo la morfina viene essiccata e pesata.

L'appunto principale che si può muovere al metodo è l'ebollizione dell'oppio in presenza di una forte quantità di barite, e le osservazioni ed esperienze da noi riportate al § VII giustificherebbero tale obbiezione. Ma se si ha cura di non protrarre l'ebollizione richiesta ad ogni lavaggio non più di 1 o 2 minuti, e di ben neutrallizzare la barite con acido carbonico, non si hanno a temere perdite. Ne è prova l'avere noi ottenuto in due esperienze fatte, con diverse quantità dell'oppio E per la morfina 13,04 e 13,10 per cento; ne fanno pure prova le seguenti analisi da noi eseguite; esse ci danno risultati quasi identici a quelli dati da altri metodi molto esatti che fra poco descriveremo.

[1] Journ. für pr. Ch. (2) XXIX, p. 97, 1881.

Campione di oppio	% di morfina secondo Perger	% di morfina vero
A	16,84	16,70
B	15,60	15,80
C	12,29	12,00
D	8,60	8,36
E	13,04	13,55
F	8,77	8,67
H	11,37	11,42
K	12,82	13,51

Riguardo alla pratica del metodo non possiamo che rimandare alla memoria del Perger, con un po' di pratica si riesce nelle operazioni colle quantità di liquidi da lui prescritte. L' esaurimento dell'oppio, curando bene la decantazione, si può fare in 5 o 6 ore, molto lunga è però l'evaporazione a secco dell'estratto acquoso in causa di una pellicola che si forma alla superficie del liquido evaporato. Richiede pure molto tempo l'essiccamento della morfina a 40° ed il suo lavaggio col cloroformio. Si tratta di un metodo per la cui esecuzione, quando non si prenda la quantità massima di oppio prescritta da Perger (20 gr.), si chiedono dai 7 agli 8 giorni. La morfina come trova Perger è abbastanza pura, noi non applicammo mai la correzione da lui proposta, di sciogliere cioè l'alcaloide in acido acetico e riprecipitarlo. Gr. 4,1710 di morfina, raccolta da varie analisi, diedero gr. 0,0160 di ceneri, cioè il 0,38 per cento della morfina.

Metodo di Squibb [1].

XVIII. Si tratta del metodo di Flückiger modificato; le modificazioni portano ad un miglior esaurimento dell' oppio e ad una

(1) Squibb, Ephemeris, 1882.

cristallizzazione più perfetta della morfina. È il metodo adottato dalla farmacopea degli Stati Uniti d'America neil'edizione del 1890, esso si trova discusso nelle sue varie parti in pregevoli lavori di Stillwell (1), di Teschemacher e Smith (2), di Kebler (3), di Wainwright (4), di Dott (5), fu pure oggetto di discussione in varie sedute del College of Parmacie di New-York (6). Il metodo recentemente proposto da Grandval e Lajoux (7) che vorrebbe essere una modificazione di questo pecca perchè fa la precipitazione della morfina in presenza di troppo alcool.

Un dato peso di oppio viene esaurito con acqua, le acqua vengono concentrate fino a consistenza sciropposa, si aggiunge prima dell' alcool, poi dell' etere (e questo in quantità piuttosto forte) e si precipita con ammoniaca. La morfina viene raccolta e lavata con acqua ed alcole saturi di morfina. L'alcool aggiunto nel liquido in cui si precipita la morfina non supera quel limite pel quale Teschemacher e Smith (8) trovarono che esso non esercita azione solvente sull'alcaloide. Noi applicammo il metodo seguendo tutte le minuziose precauzioni che si trovano descritte nella citata memoria di Stillwell, eccetto che in ultimo esaurimmo la morfina con benzina.

(1) Mon. Scient. 1887, p. 430.

(2) Chem. Newes, 8 marzo 1888.

(3) Journ. of the Soc. of ch. Jad. 1895, p. 464.

(4) Journ. of the Soc. of ch. Jad. 1895, p. 254.

(5) Journ. of the Soc. of ch. Jud. 1896, p. 91.

(6) Tali discussioni si trovano registrate sotto le sopra citate memorie di Kebler, di Wainwright e di Dott.

(7) Journ. de Ph. et de Ch. (6) V, p. 158, 1897.

(8) Chem. News, 8 marzo 1888.

Ecco i nostri risultati :

Campioni di oppio	°/₀ di morfina secondo Squibb	°/₀ di morfina vero
B	15,02	15,80
C	12,40	12,00
D	10,85	8,36
E	13,41	13,55
F	8,89	8,67
G	16,09	16,55
H	11,07	11,12
K	13,58	13,51

Questi risultati concordano coi per cento in morfina ritenuti per veri tanto come quelli ottenuti col metodo di Perger, eccezion fatta per l'oppio D. Osserviamo però che questo campione è di qualità molto scadente, tanto per es. non si riusciva con esso ad avere filtrazioni rapide.

La morfina che si ottiene col descritto metodo è molto colorata, ne raccogliemmo varie porzioni e le incenerimmo. Da gr. 3,2020 di alcaloide avemmo gr. 0,090 di ceneri corrispondenti al 2,18 per cento della morfina. È questo adunque il metodo che dei studiati dà la morfina meno pura; se si applicasse la correzione dovuta alle ceneri, i valori ottenuti diventerebbero tutti alquanto inferiori a quelli ritenuti per veri.

Metodo al cloruro di sodio.

XIX. Questo è il metodo i cui risultati noi ritenemmo per i migliori e che durante il corso di questa memoria mettemmo accanto a quelli di tutti altri metodi colla qualifica di *veri*.

Ecco come lo praticammo :

Si macerano per un'ora in un mortajo gr. 10 di oppio in polvere

ed essiccato a 100° con 90 o 100 cc. di una soluzione di cloruro di sodio al 20 per cento al minimo, agitando di frequente. Trascorso questo tempo si getta tutto su un filtro non troppo più grande di quello che lo richieda il volume dell'oppio, si lascia sgocciolare bene, si aiuta lo sgocciolamento comprimendo la poltiglia sul filtro con bacchetta di vetro appiattita ad un'estremità. Si stacca l'oppio dal filtro, lo si ripone di nuovo nel mortajo, lo si spappola con circa 60 cc. della sopradetta soluzione di cloruro di sodio, e lo si lascia nuovamente macerare per un'ora agitando di frequente. Il tutto viene ora gettato sul filtro già adoperato e l'operazione viene ripetuta finchè si ha un liquido incoloro, meglio un liquido di cui alcune goccie evaporate a dolce calore non diano più la reazione della morfina col reattivo di Fröhde [1]. Si concentra ora l'estratto a bagno maria, lo si porta a secchezza agitando continuamente per avere una massa finamente divisa, e per meglio assicurarsi che l'acqua sia scacciata si tiene per una o due ore in una stufa di Gay-Lussac. La massa viene ora esaurita con alcool assoluto che si può impiegare bollente ed a piccole porzioni, si continua ad esaurire finchè l'alcool non dia più la reazione col liquido di Fröhde; sono a ciò necessarii dai 300 ai 350 cc. La soluzione alcoolica vien tirata a secco in una bevuta che deve essere di almeno 300 cc. per non avere inconvenienti in causa dei sussulti che sul finire dell'evaporazione sono originati dal poco cloruro di sodio che si è sciolto. Si mettono nella bevuta 15 cc. di acqua leggermente ammoniacale [2], si tappa e si lascia per almeno ventiquattro ore. Si getta tutto su filtro tarato aiutandosi col liquido che man mano filtra, si lava con acqua morfinata fino a che essa passa incolora. Si asciuga a 100°, dopo il filtro vien posto in un imbuto a rubinetto munito di tappo, viene ricoperto con cloroformio, a questo rinnovato finchè alcune gocce evaporate, il residuo ripreso con acido cloridrico si intorbidi appena per l'aggiunta di soda. Si essicca a 100° e si pesa.

È come si può vedere il procedimento di Perger in cui si è cam-

(1) L'esaurimento dell'oppio non si può fare sul filtro. Quando il liquido versato sul filtro passa incoloro, anche se il filtro lascia passare il liquido molto lentamente, si ha di nuovo liquido colorato togliendo la poltiglia dal filtro, versandola in un mortaio e spappolandola con acqua.

(2) È necessario si percepisca l'odore dell'ammoniaca.

biato il metodo di esaurimento dell' oppio, vantaggio questo non indifferente perchè abbiamo veduto quanta attenzione bisognasse prestare affinchè con quel metodo il saggio non andasse fallito. Un altro vantaggio pure notevole sul metodo di Perger si ha nella durata dell' evaporazione dell' estratto; qui qualche ora basta per essiccare l'estratto acquoso, mentre là si richiudeva, come già notammo, molto tempo. Anche l'esaurimento dell' estratto secco con alcool si fa qui più prontamente e con minore quantità di alcool. Tanto poi l'estratto acquoso che l' alcoolico sono qui molto meno colorati, ed il residuo lasciato dall' alcool è meno abbondante che col metodo di Perger.

Se poi ci facciamo ad esaminare questo metodo in confronto di quelli studiati ed alle avvertenze generali poste al principio del lavoro, dobbiamo riconoscere che esso ha tutti i requisiti di un buon metodo. L'oppio viene esaurito a freddo, l'impiego del cloruro di sodio impedisce la soluzione di molte sostanze estrattive come ne fa fede la colorazione dell' estratto paragonata con quella del puro estratto acquoso, l'evaporazione dell' estratto è fatta in presenza di sostanze non danneggianti la morfina, l'esaurimento dell' estratto secco è facile, la morfina è precipitata in presenza di pochissimo liquido, è lavata con acqua satura di morfina. Si può abbreviare se invece di lavare, come è detto con cloroformio, si stacca la morfina dal filtro, la si macera in un mortaio con benzina e la si torna a gettare poi sullo stesso filtro.

Certamente la *sostituzione del solfato di magnesio al cloruro di sodio* in nulla avvantaggerà il metodo perciò che riguarda la precisione; forse però con esso non si avrà l'inconveniente che si ha col cloruro di sodio che sale sulle pareti della capsula durante l' evaporazione dell' estratto. Abbiamo intenzione di provare tale sale.

Riportiamo qui i risultati da noi ottenuti, sono quelli che già abbiamo dati nella descrizione dei campioni di oppio e che abbiamo riportati nella discussione dei vari metodi nelle colonne intestate $^0/_0$ *di morfina vero.*

Campione di oppio	% di morfina
A	16,70
B	15,80
C	12,00
D	8,36
E	13,55
F	8,67
G	16,55
H	11,42
K	13,51

La morfina che si ottiene con questo metodo è gialliccia, con tinta più chiara di quella ottenuta col metodo di Perger, si scioglie in 100 parti di acqua di calce, ne determinammo due volte le ceneri riunendo quella di varie esperienze:

Gr. 1,355 di morfina diedero gr. 0,003 di ceneri corrispondenti al 0,22 per cento di morfina.

Gr. 1,258 di morfina diedero gr. 0,002 di ceneri corrispondenti al 0,15 per cento di morfina.

Risulta come media di queste due esperienze che la morfina ottenuta con questo metodo contiene 0,18 per cento di ceneri, è dunque la morfina più pura che si ottiene facendo astrazione da quella dei metodi di Flückiger e Dieterich, metodi che scartammo.

XX. Prima di lasciare l'argomento decidemmo di vedere se alcuno dei metodi volumetrici di dosamento proposti si potesse applicare. Anche nella supposizione che essi non fossero perfetti, credevamo che se ci avessero forniti risultati passabili si sarebbero potuti prescrivere in una farmacopea quando permettessero di eseguire l'analisi in poco tempo.

Due metodi attirarono la nostra attenzione per la facilità di esecuzione e la brevità del tempo, quello jodometrico di Stein [1] e quello acidimetrico di Guichard [2]. Il primo di questi due metodi ci diede risultati tanto strani che credemmo inutile qui riportarli, e neppure credemmo opportuno applicarlo colle modificazioni pro-

(1) Arch. der Pharm. CXCVIII, pag. 150, 1871.

(2) Journ. de Ph. et de Ch. (5) VI, p. 68, 1882.

posti da Müller [1] perchè richiedonsi allora manipolazioni tanto complicate da renderlo difficile al pari di un metodo per pesata. Provammo allora il metodo acidimetrico Guichard che l'autore dice ottimo per saggi preliminari.

Metodo di Guichard [2].

XXI. Si prepara una soluzione coll'oppio operando come col metodo alla calce di Langlois (vedi § XV). Allora supponendo che tale soluzione contenga la calce:

1° semplicemente in soluzione;

2° in combinazione colla morfina;

3° in combinazione con altre sostanze ma definite,

si capisce come versando in essa acido cloridrico titolato normale, si comincerà ad avere un intorbidamento quando l'acido cloridrico avrà saturata la prima porzione di calce, e che questo intorbidamento cesserà quando l'acido avrà saturata la calce delle altre porzioni, più la morfina esistente nel liquido. Guichard dal numero di centimetri cubici impiegati per avere lo scomparimento del precipitato, dopo la sua formazione, dà il modo di calcolare la morfina nell'oppio.

L'analisi è fatta su 25 cc. del liquido di Langlois.

Esperimentando il metodo trovammo che non è costante la quantità di 1,12 cc. di acido cloridrico normale che Guichard dice necessari per avere il principio dell'intorbidamento; i risultati poi furono trovati troppo variabili anche se si paragonano a quelli del metodo di Langlois che qui riportiamo:

Campione di oppio	% di morfina secondo Guichard	% di morfina secondo Langlois	% di morfina vero
C	14,36	10,09	12,00
E	11,70	11,60	13,55
H	19,42	5,53	11,42
K	14,24	0,58	13,51

(1) Arch. der Pharm. CC, p. 255, 1872.

(2) Loco citato.

Dopo tali risultati non credemmo opportuno continuare gli studi su tale metodo.

Conclusioni.

XXII. Riuniamo in questa tavola i risultati delle analisi avute coi vari metodi; in essa sono dati i per cento in morfina riferiti alle polveri di oppio essiccate a 100°.

Campione di oppio	Metodo della farmacopea italiana 1892	Metodo di Helfenberger		Metodo di Langlois	Metodo di Guicbard volumetrico	Metodo di Cannapin e Van Eijk	Metodo di Perger	Metodo di Squibb	Metodo col cloruro di sodio
		parte aliquota	con esaurimento						
A	14,35	11,05	10,46	—	—	10,94	16,84	—	16,70
B	12,30	11,40	11,52	—	—	11,76	15,60	15,02	15,80
C	10,10	7,68	10,28	10,09	14,36	10,76	12,29	12,40	12,00
D	6,40	5,10	4,40	5,89	—	6,74	8,60	10,85	8,36
E	10,12	10,15	10,44	11,60	11,70	11,42	13,04	13,41	13,55
F	4,08	—	—	—	—	—	8,77	8,89	8,67
G	—	—	—	—	—	13,00	—	16,09	16,55
H	—	—	—	5,53	19,42	5,84	11,37	11,07	11,42
K	7,36	—	—	9,58	14,24	10,12	12,82	13,58	13,51

Dalla discussione sopra fatta dei vari metodi risultava che gli unici che davano risultati attendibili erano quelli di Perger, di Squibb, ed il metodo col cloruro di sodio, ciò risulta nettamente dall' ispezione della scritta tavola, i valori dei primi sei metodi sono molto inferiori a quelli degli ultimi tre, e per di più per nulla si corrispondono. Nel confronto non si tien conto dei risultati avuti col metodo volumetrico di Guichard.

Un fatto che ci pare degno di nota è l' accordo fra i risultati degli ultimi tre metodi [1], tale accordo, se si tien conto della diversità dei metodi, ci mostra nel modo più conveniente che il problema della determinazione della morfina nell'oppio è suscettibile di essere risolto con un solo metodo. Ora quale di questi tre metodi riterremo migliore?

Già tutta la discussione ha dimostrato che noi preferivamo il metodo al cloruro di sodio, crediamo opportuno di qui riassumerne alcune ragioni. La pura ispezione dei risultuti analitici riportati non dà ragione della preferenza data al metodo col cloruro di sodio; bisogna però pensare che tali risultati vanno corretti rispetto alle ceneri. In tal caso se si tien conto che la morfina del metodo di Squibb lascia il 2,81 per cento di ceneri, quella di Perger 0,38, e quella col cloruro di sodio solo 0,18 per cento, si comprende subito come l' applicazione di tale correzione farebbe sì che i valori ottenuti col metodo al cloruro di sodio diventerebbero i più elevati, quelli di Perger resterebbero molto vicini, e più lontani quelli di Squibb. La correzione colle ceneri farebbe dunque passare in seconda linea il metodo di Squibb; i pericoli poi cui va soggetta la determinazione secondo Perger ed il tempo richiesto per l'esecuzione del suo metodo fanno senz'altro dare la preferenza al metodo col cloruro di sodio.

Nelle discussioni dei metodi di analisi morfiometrica di un oppio si dà gran peso alla durata del metodo; il metodo che noi proponiamo non è di breve durata, per condurlo a termine si richiedono almeno quattro giorni. Questo potrebbe far decidere le farmacopee pel metodo di Squibb che si può eseguire in due giorni. Osserviamo a questo riguardo che se le farmacopee si devono limitare a prescrivere (come notammo osservò Flückiger) che un

(1) Eccetto per l'oppio D.

dato oppio abbia almeno un determinato valore morfiometrico, allora della durata di esecuzione si deve fare sommo calcolo; se però le farmacopee devono pure servire a fissare il valore commerciale dell'oppio e tale valore debba determinarsi in base al saggio morfiometrico, si deve aver riguardo molto più all' esattezza. Questo ci fa sperare che il nostro metodo verrà preso in considerazione.

Del resto abbiamo già cominciato studi per vedere di abbreviare la durata del metodo eliminando il lavaggio e la pesata della morfina, finora però essi non ci hanno condotti ad un risultato definitivo.

Roma. Istituto Chimico - Farmaceutico della R. Università.

Apparecchio di laboratorio per la preparazione del gas coi petroli leggieri;

nota di PIETRO BARTOLOTTI.

(Giunta il 4 giugno 1897).

Sono molti i laboratori di chimica e di scienze affini, specie delle scuole secondarie, situati in città illuminate a luce elettrica o a petrolio, e che sono quindi sforniti di gas. Altri laboratori sono in città, dove il gas funziona solo di notte, oppure anche durante il giorno, ma con una pressione tanto debole, che riesce difficile usarlo. L' estendersi dell' illuminazione a luce elettrica, la quale sembra, almeno in qualche città secondaria, destinata a sostituire completamente il gas, priverà col tempo anche qualche altro laboratorio delle comodità di lavoro, che ora possiede. È certo che i risultati ottenuti colle lampade a retina incandescente, e l' uso del gas come forza motrice e come mezzo di riscaldamento, conserveranno a quasi tutte le città l'industria della distillazione del carbon fossile, ma è un fatto che il problema del riscaldamento nei laboratori scientifici, in luogo di restringersi col tempo in un numero sempre minore di località, tende invece ad estendersi, per i nuovi mezzi d' illuminazione che mirano a sostituire il gas di carbon fossile, e pel continuo impianto di nuovi laboratori in pie-

coli centri. Oltre alla luce elettrica è venuto in campo anche l'acetilene, il quale, sebbene non avrà come materia illuminante il brillante avvenire che ad esso era stato predetto, pure si presta molto bene all'illuminazione, ma non serve però affatto nei laboratori, perchè non brucia nei becchi Bunsen e nei fornelli a gas ordinari.

La mancanza del gas, massimamente in un laboratorio di chimica, genera degl' inconvenienti grandissimi. Le operazioni più semplici, che si compiono con tanta facilità col gas, richiedono, adoperando altri combustibili e specialmente l'alcool, un tempo oltremodo lungo, e spesso non riescono bene. La spesa stessa del riscaldamento è enorme di fronte a quella del gas. Certe operazioni poi non si possono addirittura eseguire. Così non è possibile, ad esempio, fare una determinazione di calcio allo stato di solfato, perchè senza il gas non si può evaporare in muffola l'acido solforico; difficilissima è la chiusura dei grossi tubi di vetro alla soffieria con la lampada alimentata da olio o da alcool, ed è poi addirittura impossibile scaldare in stufa questi tubi per parecchie ore di seguito, specie se si deve andare a temperatura molto elevata. Un altro gravissimo insonveniente, per chi si occupa di ricerche di chimica organica, è l'impossibilità di eseguire le combustioni. Queste infatti non si possono eseguire a carbone, perchè non è facile trovare il carbone cilindrico adatto per questo genere di lavori, poi perchè nessuno di coloro, che sono abituati a lavorare col gas, possiede oggi la pratica necessaria per poter eseguire con sicurezza una combustione a carbone; e neanche si possono fare combustioni ad alcool, perchè i fornelli ad alcool, anche quelli che portano dei nomi illustri, sono vere baracche inservibili. Le determinazioni dei pesi molecolari col metodo ebulliometrico di Beckmann, e tante altre operazioni non si possono eseguire. Si noti che gli apparecchi, che vengono oggi messi in commercio, sono tutti costruiti per essere riscaldati a gas, e tentare di surrogare questo, non si riesce allo scopo.

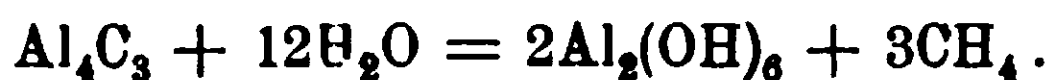
Date queste condizioni, per risolvere il problema del riscaldamento in un laboratorio di chimica, problema di capitale importanza, non rimane che una via: impiantare il gas.

Ma quale gas adoperare?

Non già il gas ordinario di carbon fossile, il quale richiederebbe

spese d'impianto e di preparazione, non in relazione coi mezzi di cui dispongono i laboratori sforniti di gas. Per le stesse ragioni è da escludersi il gas di petrolio ed altre qualità di gas.

La scoperta della preparazione industriale del carburo di calcio aveva fatto nascere forti speranze di risolvere con facilità la questione dell'impianto del gas, usando l'acetilene. Ma questo idrocarburo brucia nei becchi Bunsen con una piccolissima fiamma e immersi nuvoli di fumo, prodotto dal carbonio che si rende libero. L'artificio quindi adoperato da Bunsen nella sua lampada per far bruciare completamente il gas di carbon fossile, non è adatto per l'acetilene. Non si può mescolare questo idrocarburo con aria, perchè forma con essa un miscuglio detanante pericolosissimo. Fino ad ora nessuno è riuscito a fabbricare una lampada per chimica in cui l'acetilene bruci completamente. E anche ammesso che si riuscisse ad adoperare l'acetilene come sorgente di calore (e la cosa non pare facile), certo questo idrocarburo avrebbe un prezzo tale da non consigliarlo affatto per l'impianto in un laboratorio di chimica. Si aggiunga inoltre che l'acetilene, per le sue proprietà, è molto pericoloso, e le esplosioni avvenute, anche quando esso era maneggiato da fisici e chimici esperti, lo dimostrano chiaramente. L'uso del carburo di alluminio sarebbe di gran lunga più raccomandabile, in quanto che, come ha dimostrato Moissan [1], nella scomposizione coll'acqua dà luogo a puro metano:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 2Al_2(OH)_6 + 3CH_4 .$$

Ora il metano, per la sua densità e per l'idrogeno che contiene, brucia bene nelle lampade Bunsen e con forte sviluppo di calore. Si noti che il carburo di alluminio si potrebbe avere a bassissimo prezzo, qualora tasse di fabbricazione non ne aggravassero l'industria. La preparazione del gas sarebbe facilissima, adoperando un buon gassogene.

Io credo che, nelle condizioni odierne, l'unico mezzo per risolvere facilmente e completamente la questione del riscaldamento in un laboratorio di chimica, sia la preparazione del gas coi petroli leggieri. Si ha così il grande vantaggio di potere avere piccoli

[1] Ann. Chim. Phys. [7] 9, 302-337.

apparecchi, anche per una sola lampada, e grandi apparecchi, sufficienti a portare al colore rosso un fornello a combustione. Di più questi apparecchi si possono tenere nell'iuterno del laboratorio senza alcun pericolo.

Il gas di petroli leggieri è tutt'altro che una novità. Io in questa nota mi propongo di descrivere gli apparecchi da me fatti costruire, coi quali, sebbene di poca spesa, ho avuto eccellenti risultati, e di spianare così la via a coloro, che volessero fare simili impianti, perchè non è facile trovare la descrizione dei numerosissimi apparecchi fino ad ora costruiti, quasi tutti del resto o scopo d' illuminazione.

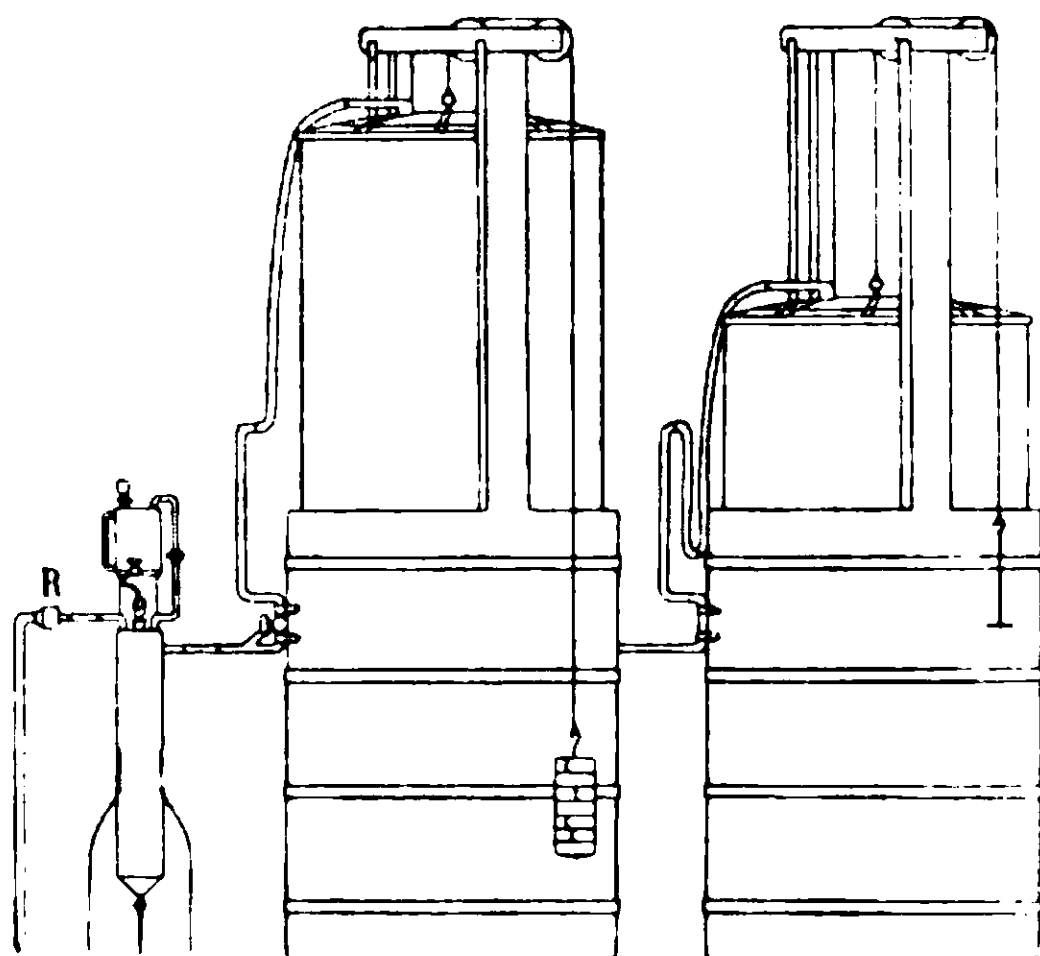
Il principio della produzione del gas per mezzo degl'idrocarburi leggieri *(gas d' aria, aria carburata)* consiste nel far passare una corrente d' aria in uno strato di liquido combustibile (gassolina, ligroina, benzina), che presenti uno spessore costante. L'aria trasporta i vapori combustibili, e va nei condotti di piombo, come nel caso ordinario del gas di carbone. Lo strato d' idrocarburo dev'essere mantenuto costante, altrimenti la composizione del gas è variabile; esso è più ricco d'idrocarburi al principio che alla fine dell'operazione. Nonostante la costanza dello spessore dello strato liquido, la composizione del gas può variare, perchè per primi si volatilizzano gl'idrocarburi più leggieri, lasciando indietro quelli meno volatili. Inoltre anche la temperatura concorre a far variare la composizione del gas, giacchè nell' evaporazione del liquido si produce un notevole raffreddamento.

Negli apparecchi che sono in commercio per l' illuminazione, queste difficoltà sono combattute con mezzi più o meno felici. È da notare però, che se questi inconvenienti hanno una notevole influenza sulla stabilità della luce, nel caso della preparazione del gas d'aria a scopo di riscaldamento alcune di queste difficoltà sono trascurabili; quindi il problema è molto più semplice.

Non è il caso che io mi occupi dei numerosi apparecchi ideati per l' illuminazione, i quali del resto riposano quasi tutti sul seguente principio : un ventilatore, costruito sul tipo del contatore del gas, è mosso da un meccanismo di orologeria, e manda una corrente di aria a debole pressione (2 a 5 cm. di acqua) in un carburatore, in cui è contenuta della gassolina (idrocarburi del petrolio della densità 0,600—0,700), e in cui l'aria si carbura, si

rende atta all' illuminazione. Questi apparecchi hanno anche un regolatore, che è formato da un piccolo gassometro, in cui il gas arriva e parte da due larghi tubi che si alzano dal fondo della vasca; la campana nella salita trascina per mezzo di un' asta un tappo conico, che, quando la corrente è troppo forte, chiude il tubo di venuta dell' aria. Questi apparecchi costano molto, e lasciano nel carburatore notevoli residui, e per lo più non funzionano che con gassolina, la quale da noi è molto difficile trovare in commercio. Inoltre i carburatori sono molto grandi, e richiedono, per farli funzionare, grandi quantità di gassolina.

Un apparecchio di laboratorio, perchè soddisfi bene allo scopo, deve bruciare completamente gl' idrocarburi, poco importando che esso dia una fiamma non luminosa. Quindi si prestano bene quei carburatori, nei quali si possono con facilità volatilizzare i petroli leggieri.

L'apparecchio, che io ho fatto costruire, si compone, nella sua forma più semplice, di due gassometri uguali, che si fanno funzionare alternativamente, per avere una corrente di aria continua e a pressione costante, e di un carburatore a caduta o di un carburatore a livello costante (fig. 1).

I gassometri è bene farli costruire in lamina di zinco, con armatura di ferro, e con vasche di legno, quando l'apparecchio deve essere posto nell'interno del laboratorio, con vasche in muratura, se l'apparecchio deve essere tenuto all'aperto. In quanto alla forma

dei gassometri si dovrà sempre preferire di farli alti e di piccolo diametro, anzichè larghi e bassi. Per avere la pressione necessaria, io ho fatto mettere ai gassometri una opportuna armatura di ferro, la quale può essere anche caricata di pesi di piombo. La carica C da raggiungere dipende dalla sezione orizzontale A del gassometro e dalla pressione p da ottenere nel condotto del gas; si avrà cioè:

$$Ap = C.$$

Come si vede, si ha tutto l'interesse di aumentare l'altezza della campana A, piuttostochè la sua sezione orizzontale, la quale porta con sè un aumento della carica C. Si dovrà quindi evitare assolutamente di far costruire gassometri larghi e bassi.

La campana di ogni gassometro ha un'armatura di verghe di ferro, che serve per rendere stabile l'apparecchio, e per poter caricarlo di pesi. Due cerchi di ferro sono in alto e in basso della campana, cerchi che sono collegati fra loro da qualche verga metallica. La cupola della campana è traversata lunga tre diametri da tre verghe di metallo, che si riuniscono al cerchio superiore, e vengono a formare come sei raggi partenti dal centro. Infine un altro cerchio di ferro posa su questi raggi, ed esso serve, insieme colle verghe, come punto di appoggio pei pesi di piombo, quando si deve aumentare la pressione del gas.

Nella parte superiore della campana vi sono due fori; da uno parte il tubo adduttore, nell'altro vi è saldato un tubo piuttosto largo, munito di tappo, tubo che serve a dare aria alla campana, quando si carica il gassometro.

I tini in cui la campana dei gassometri si affondano devono avere due o tre montanti, e altrettante paia di rotelle devono essere fissate sulle campane, per potere rendere regolare la loro salita e la loro discesa. In alto infine vi sono in ogni gassometro due puleggie, sulle quali passa la catenella per caricare il gassometro; all'estremità della catena si possono mettere i dischi di piombo, i quali servono anche ad aumentare la pressione del gas, ponendoli sull'armatura di ferro.

Le dimensioni di questi gassometri dipendono naturalmente dai bisogni del proprio laboratorio, come anche dal luogo in cui si devono far funzionare. Dovendoli tenere dentro il laboratorio, la

miglior cosa è far costruire gassometri di mezzo metro cubo, o meglio di un metro cubo l'uno; così essi non sono molto ingombranti. Ecco i dati per un gassometro di mezzo metro cubo:

Altezza della campana	m. 1
Diametro della campana	m. 0,82
Altezza della vasca dal fondo	m. 1,10

Una campana delle dimensioni sopra date pesa Kg. 10 circa; ad essa si sovrappone un'armatura di 10 Kg. di verghe di ferro, così si ha il peso totale di 20 Kg. La pressione che genera una campana di questo genere (circa 4 cm. di acqua) è sufficiente per far funzionare parecchie lampade a gas, ma la pressione si può più che raddoppiare caricando il gassometro coi dischi di piombo (6 dischi di 4 Kg. l'uno, in tutto 24 Kg.). In quest'ultimo caso si ha forte pressione (più di 8 cm. di acqua), e con tale pressione e colla gassolina si può far funzionare benissimo un fornello a combustione di quelli ordinari.

I tubi adduttori dell'aria di ciascun gassometro sono muniti di una chiavetta, e mentre da una parte si uniscono per andare al carburatore, dall'altra portano un tubo di gomma che li collega alla parte superiore delle campane. Le due chiavette devono essere vicine, per poter far funzionare con facilità alternativamente i due gassometri.

Io ho riportato i dati per gassometri di mezzo metro cubo di capacità; i gassometri di maggiori dimensioni si costruiranno in modo simile, avendo cura però di far sempre i calcoli in modo, che per ogni decimetro quadrato di superficie della sezione orizzontale del gassometro si eserciti la pressione di circa 1 Kg., il quale teoricamente (se non vi fossero gli attriti e le resistenze) dovrebbe dare nel condotto del gas 10 cm. di pressione, misurandola con un manometro ad acqua.

I carburatori sono per lo più di tre specie: a livello costante, a caduta di liquido, ad evaporazione mercè l'azione del calore. Nei primi l'aria attraversa uno strato costante di liquido, nei secondi dall'alto cade la gassolina, mentre in senso contrario passa una corrente di aria, negli ultimi infine è una fiamma che scalda una piccola caldaia, in cui gocciola della gassolina, che così si riduce

in vapore, il quale è trasportato da una corrente di aria. Quest'ultimo sistema di carburatori escludiamolo subito, in quanto che è pericoloso per la unione di una fiamma all'apparecchio.

Io ho fatto costruire un carburatore a cadura di cui la figura esterna si vede nella fig. 1, e una sezione nella fig. 2. In esso ho applicato il principio di Bender ed Erdmann [1], che consigliano l'uso della lana di legno. Il carburatore è formato da un tubo di zinco A lungo cm. 80, e largo cm. 9; nella parte inferiore questo tubo termina a guisa d'imbuto, e all'estremità dell'imbuto vi è saldata una chiavetta di ottone. Lateralmente un tubo *t* di piombo penetra fino al centro del carburatore, discende in basso, e termina alla distanza di pochi centimetri dal fondo in un basso cilindro di zinco, munito lateralmente e sul fondo di numerosi forellini. Il cilindro coi fori è tenuto fermo da quattro pezzi di zinco saldati anche alle pareti, e al disopra del cilindro il tubo è ripieno di truciolini di legno (quelli stessi che si adoperano per i pacchi postali) fin presso al coperchio, dove son saldate altre due listerelle di zinco in croce. Superiormente il carburatore ha saldato un coperchio, da cui partono tre verghette di ferro, che reggono un piattello, su cui è fisso l'alimentatore B. Sul coperchio del carburatore ci sono inoltre tre fori; per uno passa il tubo adduttore *c*, per un altro il tubo *d*, che verso la metà ha una chiavetta di ottone, ed è destinato a far comunicare il carburatore coll'alimentatore, in modo che in ambedue vi sia la stessa porzione, e infine nel foro centrale è saldato un tubo di zinco, e in esso evvi un tappo di gomma attraversato dalla canna di un tubo ad imbuto di vetro. L'alimentatore B ha lo stesso diametro del carburatore (9 cm.) ed è alto cm. 14; esso ha sul fondo una chiavetta di ottone che è unita ad un tubo di piccolo diametro, il quale si ripiega in basso, e va ad unirsi per mezzo di un tappo di gomma al tubo di vetro ad imbuto, fisso sul coperchio del carburatore. Questo tubo con chiavetta è destinato allo sgocciolamento della gassolina,

[1] Bender und Erdmann, "Chemische Präparatenkunde", Vol. II, pag. 1.

ed il tubo di vetro ad imbuto permette di vedere, e di regolare la caduta del liquido. A sinirtra l'alimentatore ha due tubi piegati a gomito, tra i quali è masticato un tubo di vetro, a grosse pareti, che serve da livello, e infine nella parte superiore dell' alimontatore v'è saldato un imbuto con chiavetta, il quale può essere anche sostituito da un collo di zinco munito di tappo.

Il tubo di vetro del livello deve essere unito ai gomiti da prima con stucco (gesso e acqua di colla), poi deve essere masticato con gomma lacca fusa.

Il modo di funzionare di questo carburatore è semplicissimo; si fa sgocciolare dall' alimentatore la gassolina o la benzina di petrolio, si apre la chiavetta di un gassometro, e si ha subito, aprendo le chiavette del gas, una corrente di aria carburata, che brucia benissimo nelle lampade Bunsen. Anche qnando l'apparecchio funziona, si può riempire l' alimentatore, chiudendo la chiavetta *d* e la chiavetta da cui sgocciola la gassolina, e versando poi dall'imbutino il liquido nell'alimentatore. Se si vuole vuotare l'apparecchio, si aprono le chiavette, e dalla chiavetta, che è in basso al carburatore, si raccolgono gl'idrocarburi. Questo carburatore presenta dei notevoli vantaggi. I truciolini di legno s'impregnano di gassolina; l'aria che dal basso sale in alto è costretta a passare fra i meati lasciati liberi dal legno, quindi si ha l'effetto di uno strato sotlile di aria, che passi sopra una gran superficie di liquido. In queste condizioni naturalmente l'evaporazione avviene con grande facilità, e l'aria si carbura facilmente. Ecco perchè questo carburatore può adoperarsi anche colla benzina ordinaria. Il massimo effetto poi di questo carburatore si avrà, mettendo in esso una certa quantità di gassolina, in modo che l'aria esca attraverso uno strato di liquido, e facendo in pari tempo sgocciolare l' alimentatore; si ha così una doppia carburazione.

Un altro carburatore, di forma molto semplice, che io ho fatto costruito è a livello costante (vedi fig. 2). Esso è formato da un vaso cilindrico E, sormontato da un altro vaso cilindrico, che funziona d'alimentatore. Il vaso E è sorretto da un disco e tre aste di ferro; questo vaso è alto cm. 20 ed ha 14 cm. di diametro; sul suo fondo è saldata una chiavotta di ottone, che serve per vuotare l' apparecchio. Il tubn *g* penetra nel carburatore, e termina in un cilindro largo e basso, che ha piccoli e numerosi forellini lateralmente e

sul tondo; questo tubo è destinato alla venuta dell'aria. Superiormente v'è il tubo *h*, che è il tubo adduttore del gas. L'alimentatore è sorretto da tre asticine di ferro, è alto e largo 14 cm., ha lateralmente un tubo a livello, e dal suo fondo parte un tubo, munito di chiavetta, il quale penetra nel carburatore, arrivando alla superficie del liquido. Superiormente questo vaso ha un imbuto a chiavetta, che può essere sostituito anche da un tubo con tappo, e che serve per versare la gassolina nell'apparecchio. Anche questo carburatore è di lamina di zinco con tubi di piombo. Lo strato di liquido nell'interno del carburatore non deve superare i 4 cm., ossia il tubo dell'alimentatore, che penetra nel carburatore, deve arrivare a 4 cm. dal fondo di questo. Per fare agire l'apparecchio, si versa la gassolina nell'alimentatore, si chiude la chiavetta dell'imbuto, poi si apre la chiavetta che è fra i vasi; allora il liquido dall'alto scende in basso, mentre una certa quantità di aria sale dal basso in alto. Quando l'estremità del tubo viene a sfiorare il livello del liquido, allora cessa la discesa della gassolina, e lo strato liquido rimane costante. Si apre la chiave del gassometro, e si ha così l'apparecchio pronto per avere del gas. Quando si apre una chiavetta del gas, l'aria attraverso il liquido e si carbura, e a mano a mano che il liquido si consuma, sale dell'aria nell'alimentatore, e della gassolina scende dall'alimentatore nel carburatore. Per riempire l'alimentatore quando l'apparecchio funziona, si chiude la chiavetta che è fra i due vasi, e si versa il liquido dall'imbutino; poi si chiude la chiavetta di questo, e si apre la chiavetta che conduce il liquido nel vaso sottostante. Volendo vuotare l'apparecchio si aprono tutte e tre le chiavette, e si raccoglie il liquido dalla chiavetta in basso.

Il carburatore a caduta presenta il vantaggio di una facile evaporazione, e non altera la pressione dell'aria che in esso arriva, ma richiede qualche operazione per metterlo in azione. Il carburatore a livello costante dà senza alcuna operazione del gas, ma in esso, se non si adoperano dei petroli molto leggieri, gl'idrocarburi meno volatili rimangono come residuo. La miglior cosa è averli tutti e due, e far passare l'aria da prima attraverso al carburatore a livello costante, poi attraverso al carburatore a caduta, e così si ha una doppia carburazione.

Le dimensioni dei carburatori da me date sono per gassometri

di mezzo metro cubo; per gassometri di maggiore capacità, è bene fare costruire i carburatori alquanto più grandi.

I condotti di piombo dell' aria carburata sono quelli stessi del gas di carbone. Io ho adoperato un tubo di 1 cm. di diametro interno per la venuta del gas, e per le derivazioni tubi di 6 mm. di diametro. Non si devono adoperare tubi più piccoli, perchè presenterebbero forte resistenza, e diminuirebbero la psessione del gas, come anche i grandi tubi avrebbero l' inconveniente di non fare arrivare subito il gas alle lampade. Io ho fatto porre al principio del condotto principale, nel punto R un cilindro con dieci dischi di rete metallica, per rendere più sicuro l'apparecchio (fig. 1).

Le lampade ordinarie Bunsen servono benissimo allo scopo; solo è necessario allargare alquanto il forellino di venuta del gas, che altrimenti presenta troppa resistenza. Per le cappe si adoperano i soliti becchi a farfalla del gas; si avrà solo cura di fare eseguire la spaccatura più larga. La lampada a gas della soffieria funziona benissimo coll'aria carburata; si può avere un dardo sottile e costante per le saldature, come anche una grossa fiamma per chiudere i tubi; così funzionano bene tutti gli altri apparecchi a gas ordinari.

Basta un apparecchio che possa fare agire poche fiamme, per poter risolvere quasi completamente la questione del lavoro a gas in un laboratorio di chimica, in quanto che le combustioni oggi si possono eseguire ad amianto platinato col metodo di Kopfer, e non rimane quindi, con un piccolo apparecchio, che la difficoltà della determinazione dell'azoto; ma si noti che in parecchi casi si potrà determinare l' azoto col metodo di Kjeldahl. Del resto già con gassometri di mezzo metro cubo e con buoni eteri di petrolio si può facilmente fare agire un fornello a combustione per la determinazione dell'azoto.

Per l'illuminazione si hanno buoni risultati adoperando i becchi ad incandescenza colle retine ad ossido di zirconio e di torio (sistema Auer); ad ogni becco però si dovrà unire un anello regolatore dell' aria.

L'apparecchio descritto presenta una grande sicurezza, perchè il gas si produce a mano a mano che si consuma, ma è opportuno tenerlo in una stanza a parte, o fuori del laboratorio. L'unica precauzione indispensabile è di tenere in un locale a parte, fuori del

laboratorio, il deposito della gassolina. Si evita poi ogni pericolo, che potrebbe esservi per la rottura di qualche boccia di gassolina nell' interno del laboratorio, adoperando *sempre* recipienti di latta, come spesso li tornisce il commercio.

In quanto agl'idrocarburi da adoperare, dànno migliori risultati quelli che hanno una densità minore, e bollono a temperatura più bassa. La gassolina (petrolio leggiero di densità 0,600 --0,700) è la più adatta; ma essa difficilmente si trova in commercio in Italia. Vi sono però delle benzine di petrolio di densità circa 0,710, che si prestano benissimo, specie nel carburatore a caduta. Io ho acquistato dell'*azzurrina* [1] (petrolio leggiero che serve pei fornelli ad azzurrina), ed anche essa mi ha dato buoni risultati; non costa che L. 1 il Kg., e lascia poco residuo nel carburatore a caduta; ha la densità 0,708; l'85 per cento di azzurrina distilla sotto 100°, il resto da 100 a 112°. Per avere buoni risultati si dovranno acquistare sempre petroli leggieri che bollono a bassa temperatura; eccellenti risultati si hanno adoperando etere di petrolio che distilla completamente a b. m. Anche il benzolo carbura benissimo l'aria.

La fiamma ordinaria di una lampada a gas, pagando L. 1 il Kg. la gassolina o l' azzurrina, non costa che L. 0,02 l' ora. Come si vede, il gas si ha molto a buon mercato.

Nell'evaporazione degl'idrocarburi si produce nel carburatore un notevole raffreddamento. Io non ho creduto opportuno, nel caso della preparazione del gas a scopo di riscaldamento, di combattere questo inconveniente, che diminuisce la volatilità degl'idrocarburi. Del resto si potrà facilmente combattere questa difficoltà mercè un imbuto metallico, sotto cui brucia una fiammella a gas; l' aria calda, che sale, si manda con apposita disposizione nella parte del carburatore, in cui si vuole impedire il raffreddamento. Si dovrà aver sempre cura però di *non mettere la fiamma vicino all'apparecchio;* anzi sarà meglio tener la fiamma addirittura in un'altra stanza.

Nella descrizione dell'apparecchio a gas superiormente data, io ho considerato il caso di un laboratorio che sia in condizioni poco felici, e che abbia l' acqua proveniente da un serbatoio posto in

[1] Paganini, Villani e C., Milano, Bari.

alto; di più ho cercato di dare la descrizione di un apparecchio semplice e tale da poter essere costruito in ogni luogo. Ma naturalmente si possono adoperare altri mezzi, per avere una corrente di aria. Così chi ha acqua in gran quantità, può mettere in moto una piccola ruota idraulica, che a sua volta può fare agire un ventilatore o una soffieria; così anche si può adoperare una soffieria idraulica, oppure una soffieria a due soffietti, mossi da un movimento di orologeria a peso. Chi ha mezzi, può infine adoperaro piccoli motori, che mettono in moto una pompa ad aria, o un'altra macchina soffiante qualunque; se è necessarlo, a questi apparecchi si applica il regolatore sopra accennato.

Il problema quindi del riscaldamento a gas in un laboratorio, come si vede, sia nei casi più semplici, come in quelli più complessi, può facilmente essere risolto.

L'apparecchio, che io ho descritto, funziona già da un anno, con ottimi risultati, nel laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico di Melfi.

Io mi auguro che tutti coloro, che hanno bisogno di gas, facciano impianti di simil genere; potranno così lavorare facilmente coi mezzi moderni, avranno una notevole economia nei loro laboratori, e sarà allora possibile anche in Italia trovare facilmente in commercio e a basso prezzo della buona gassolina.

Melfi. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico, giugno 1897.

Influenze degli ossimetili nella diazotazione di alcuni composti aromatici;

nota di P. BIGINELLI.

(*Giunta il 6 maggio 1897*).

In una nota [1] descrissi la preparazione e la costituzione di uno dei tre isomeri della dimetiifrassetina partendo dal diossimetilidro-

[1] Gazz. chim. voi. XXV, p. 365.

chinone ed applicando il metodo di sintesi delle cumarine che ho descritto in una nota precedente (¹).

Per arrivare alla preparazione degli altri tre isomeri mi occorrevano le tre dimetiltetraossibenzine di cui la preparazione è difficilissima.

Ho tentato di applicare quella stessa reazione ai dinitro e diamidoderivati delle diossibenzine, ma con risultato negativo, chè non otteneva che scomposizione quasi completa dell'etere ossalacetico prodotta dall'acido solforico concentrato. Perciò pensai di partire dalle tre diossibenzine per ottenere col metodo di sintesi già citato, le ossicumarine corrispondenti e poi per nitrazione, in determinate condizioni, le dioitroossicumarine per arrivare in ultimo alle diamine dovevo ottenere le tre metossildiossicumarine delle quali una deve corrispondere alla vera dimetilfrassetina.

A quest'ultimo risultato finale, per questa via, come dimostrerò in seguito, non ho potuto arrivare nonostante le diverse condizioni in cui ho procurato di operare, e ciò è dipendente (a mio parere) dalle influenze negative che gli (OCH^3) esercitano in quelle condizioni, impedendo in parte la diazotazione dei composti, e favorendo invece la formazione di prodotti di condensazione.

Ciò nondimeno ho procurato di seguire le reazioni e di studiare a natura dei composti che si formano in quelle condizioni, la quale cosa, unitamente alla descrizione dei composti di partenza formano oggetto di questa breve nota.

Per potere bene seguire l'andamento delle diverse fasi, ho procurato di partire da un composto non troppo complicato e che ho già descritto in una nota precedente sulla sintesi delle cumarine (l. c.): sono partito cioè dalla metaossicumarina che si ottiene coll'idrochinone, sperando in questo modo di arrivare ad una triossicumarina pure descritta nella nota *Sul contributo alla sintesi della frassetina*, cioè alla dimetilfrassetina.

Se la via che ho seguito avesse portato a risultati soddisfacenti, applicando poi lo stesso metodo alla pirocatechina e resorcina avrei dovuto arrivare alla vera dimetilfrassetina, o quanto meno ai tre iomeri e quindi per esclusione alla vera.

Incomincerò dalla descrizione dei composti di partenza.

(¹) Acc. dei Lincei vol. III, 2° sem., fasc. 10, serie 5ª. Gazz. chim. vol. XXIV

Dinitrometaossimetilcumarina.

Questo composto si ottiene in quantità quasi teorica operando colle proporzioni e nelle coudizioni seguenti:

1 p. di osaimetilcumarina di Thimann $C^{10}H^{8}O^{3}(\underset{1}{CH}, \underset{2}{O}, \underset{5}{CH^{3}})$ ben polverizzata, si versa in piccole porzioni in 5–6 p. di acido nitrico di densità 1,5 mantenuto sempre agitato e raffreddato con ghiaccio. Si lascia poi stare il tutto a sè per dieci minuti circa e poi si versa sopra 5–6 volumi di ghiaccio pesto. Si separa subito una sostanza di color paglierino. Appena che il ghiaccio è fuso si raccoglie e si aspira sopra filtro, si lava bene, si asciuga e poi si può fare cristallizzare dall'alcool o dall'etere. Dall'uno e dall'altro solvente essa si separa in aghi setacei di colore paglia che fondono a 149–150°. Il composto è pure un po' solubile in acqua calda e per raffreddamento si separa pure in aghi. È quasi insolubile nella soluzione diluita di soda a freddo; a caldo si scioglie colorando la soluzione in giallo-scuro.

All'analisi questi aghi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,418 di sostanza diedero N secco 17 cc. a 17°,5 e 758,5 mm.

Da cui si ricava in cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{6}N^{2}O^{7}$
N	10,42	10,52

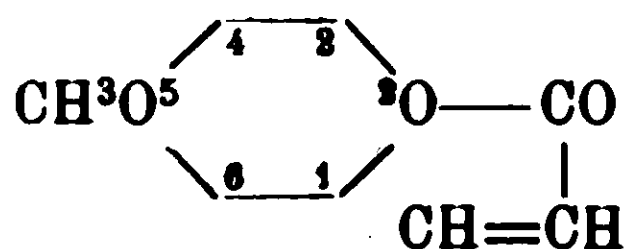
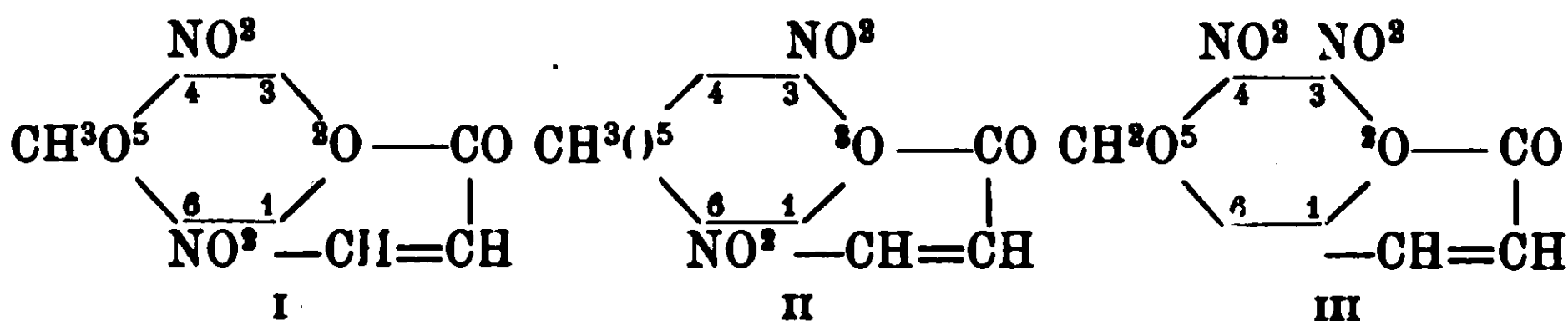
Questi risultati portono precisamente alla formola della dinitroossimetilcumarina.

Le formolo di costituzione di un tale composto possono essere le tre seguenti a seconda della posizione dei due (NO^{2}) nel ciclo;

Ossimetilcumarina di Thimann

I: NO^{2} (3); $CH^{3}O^{5}$, ^{2}O—CO; NO^{2} (6) —CH=CH

II: NO^{2} (3); $CH^{3}O^{5}$, ^{2}O—CO; NO^{2} (6) —CH=CH

III: NO^{2} (4), NO^{2} (3); $CH^{3}O^{5}$, ^{2}O—CO; —CH=CH

ma a voler giudicare dall'andamento della nitrazione in altri casi poco dissimili in cui vi sono degli (OCH^3), pel composto sopra descritto si dovrebbe dare la preferenza alla formola II anzichè alle altre due.

Nondimeno la posizione dei due gruppi (NO^2) rispetto all'(OCH^3) non poteva pre iudicare la risoluzione della mia questione, perchè questa posizione rispettiva la si mantenesse relativamente costante, come era da prevedersi, comunque variasse la posizione dell'(OCH^3) nel ciclo e rispetto alla catena cumarinica: avrei in tal modo potuto egualmente arrivare ai composti sopra menzionati partendo dalle cumarine ottenute e colla resorcina e colla pirocatechina.

Diamidoossimetilcumarina.

In una miscela di acido acetico diluito e polvere di ferro, mantenuta a bagno maria, si aggiunge a poco a poco la dinitroossimetilcumarina in polvere, sempre agitando. Le migliori proporzioni e condizioni per ottenerlo sono le seguenti:

Gr. 2,66 dinitrocomposto,
" 6,72 ferro in limatura e
" 14,40 acido acetico glaciale 96 % diluito con due volte il suo volume d'acqua.

Anche dopo completa soluzione del dinitrocomposto e scomparizione del suo colore si lascia il tutto a bagno maria per un paio d'ore. Per raffreddamento della soluzione si deposita l'amidocomposto in pagliette verdastri lucenti. Si filtra tutto alla pompa, il composto misto ad eccesso di polvere di ferro, si lava bene con acqua fredda per esportare l'acetato ferrico ed il residuo si fa bollire con alcool; si ottiene dopo filtrazione e raffreddamento l'amidoderivato in aghi riuniti oppure in pagliette che fondono a 227-228°.

Queste pagliette diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1793 di sostanza fornirono N secco 20,5 cc. a 21° e 757 mm.

Da cui si ricava per cento:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{10}N^2O^3$
N	13,28	13,58

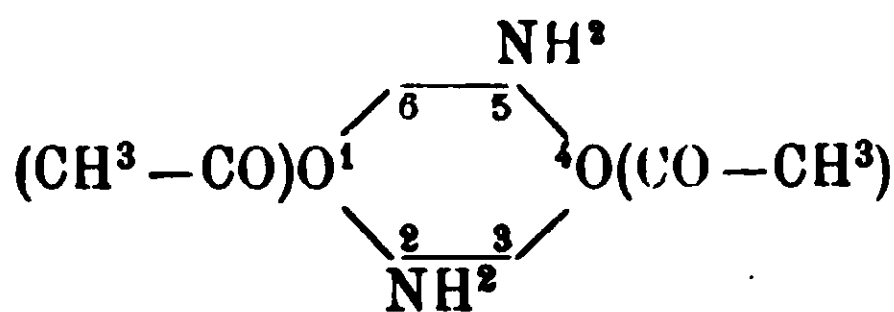
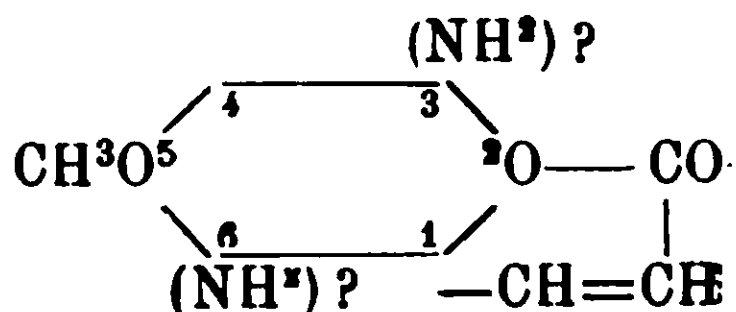
Questi risultati portano alla formola della diamidoossimetilcu-

marina corrispondente alla dinitroossimetilcumarina descritta. Essa è quasi insolubile in acqua anche contenente acido cloridrico, e invece solubile in alcool.

La diamidoossimetilcumarina (1 mol.) sospesa in acqua colla quantità calcolata di nitrito potassico (2 mol.) e trattata la miscela colla quantità calcolata di acido cloridrico diluito (2 mol.), si ottiene un po' di vapori rossi e un deposito di sostanza nera infusibile di aspetto come carbone e che non riuscii a decomporre neppure per lunga ebollizione con acido solforico 1 : 3.

Lo stesso composto lo ottenni anche trattando prima il diamidoderivato colla quantità di acido cloridrico come per ottenere il cloridrato e poi colla quantità necessaria di nitrito potassico sciolto.

Evidentemente in quest'ultima reazione si sono formati prodotti di condensazione più o meno complicati, che per non essere nè solubili in nessuno dei solventi ordinari, nè fusibili, nè sublimabili e quindi di difficile purificazione, non ho analizzati.

A rendere più dimostrativo il fatto e per fissare relativamente quale fosse l'azione della catena cumarinica nella formazione di tal genere di prodotti, preparai il composto corrispondente a quello sopra descritto privo però della catena cumarinica e lo sottoposi allo stesso trattamento. Preparai cioè il diamidodiacetilidrochinone di Nietzki e Preusser (¹) che a differenza dell'amidocomposto sopra descritto, oltre di non possedere la catena cumarinica contiene due acetili al posto dei due metili. Questo composto a differenza di quello forma un cloridrato bianco, e la base libera all'aria si colora rapidamente:

Diamidodiacetilidrochinone Diamidoossimetilcumarina

Anche da questo composto trattato nelle stesse condizioni e proporzioni di quello precedente con acido cloridrico e nitrito potassico si ottiene per la maggior parte una sostanza nera infusibile

(¹) B. 20, 799 e 19, 2287.

come carbone e quasi dello stesso comportamento di quella ottenuta colla diamidoossimetilcumarina.

La formazione di una tale sostanza che per non averla potuto purificare non ho analizzato, a me pare stia sufficientemente a dimostrare che nella formazione dei prodotti di condensazione ottenuti colla diamidoossimetilcumarina, la catena cumarinica ha avuto poca o nessuna azione non solo, ma che la condensazione avviene fuori di essa.

Restando in questo modo quasi dimostrata un'azione, più o meno complessa, degli ossimetili e ossiacetili nella diazotazione e nella formazione di composti più o meno complicati, mi sono rivolto a studiare di che natura possono essere tali composti di condensazione.

Per facilitarmi il lavoro, ho studiato sopra due composti della stessa natura ma monoamidati che descriverò.

Mononitroossimetilcumarina.

Per poco che si varii nelle condizioni di nitrazione dell'ossimetilcumarina descritta avanti, si ottiene come prodotto finale una mononitroossimetilcumarina. Questo composto cristallizza dall'alcool in aghi gialli che fondono fra 155–156°.

Infatti questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1775 di sostanza fornirono N secco 9,9 cc. a 16°,5 e 768 mm.

Da cui si ricava per cento:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^7NO^5$
N	6,67	6,33

Monoamidoossimetilcumarina.

La mononitroossimetilcumarina messa nelle condizioni di riduzione per cui si passa dalla dinitro alla diamidoossimetilcumarina avanti descritte, si trasforma nella monoamidoossimetilcumarina. Questa sostanza fatta cristallizzare dall'alcool si ottiene in cristalli prismatici fluorescenti in azzurro e fusibili a 222–223°.

Questi stessi prismi analizzati diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1193 di sostanza fornirono N secco 7 cc. a 17° e 763 mm.

Da cui si ricava per cento :

	trovato	calcolato por $C^{10}H^{9}NO^{5}$
N	7,02	7,33

La formola a cui portano tali risultati corrisponde appunto a quella della monoamidoossimetilcumarina.

Tanto le soluzioni acquose di questa sostanza (essendo un po' solubile anche in acqua) che le alcooliche, specialmente se molto diluite sono fluorescentissime.

Composto acetilato. — Questa monoamidoossimetiloumarina fatta bollire con anidride acetica si scioglie e, per raffreddamento, lascia depositare degli aghi gialli disposti a mammellone che fondono a 207-208° e dopo una prima fusione a 211-212°.

All'analisi questo composto fornì i seguenti risultati :

I. gr. 0,1814 di sostanza diedero N secco 9 cc. a 14°,5 e 767 mm.
II. gr. 0,3186 di sostanza diedero N secco 16,2 cc. a 17° e 760 mm.

Da cui si ricava per cento :

	trovato		calcolato per $C^{11}H^{11}NO^{4}$
	I.	I.	
N	5,97	6,01	6,00

Questi risultati portano alla formola dell' acetilderivato della monoamidoossimetilcumarina.

Tanto la base libera quanto l' acetilderivato della monoamido-ossimetilcumarina sciolti in acqua colla quantità calcolata di nitrito potassico (1 mol.) vennero versati in soluzione diluita di acido solforico e fatti bollire per qualche tempo. Si ottieoe in tal modo un composto rosso infusibile ed insolubile nei solventi ordinarii percui non purificabile.

Di una piccola porzione relativamente più pura volli determinare l'azoto ed ottenni i seguenti risultati :

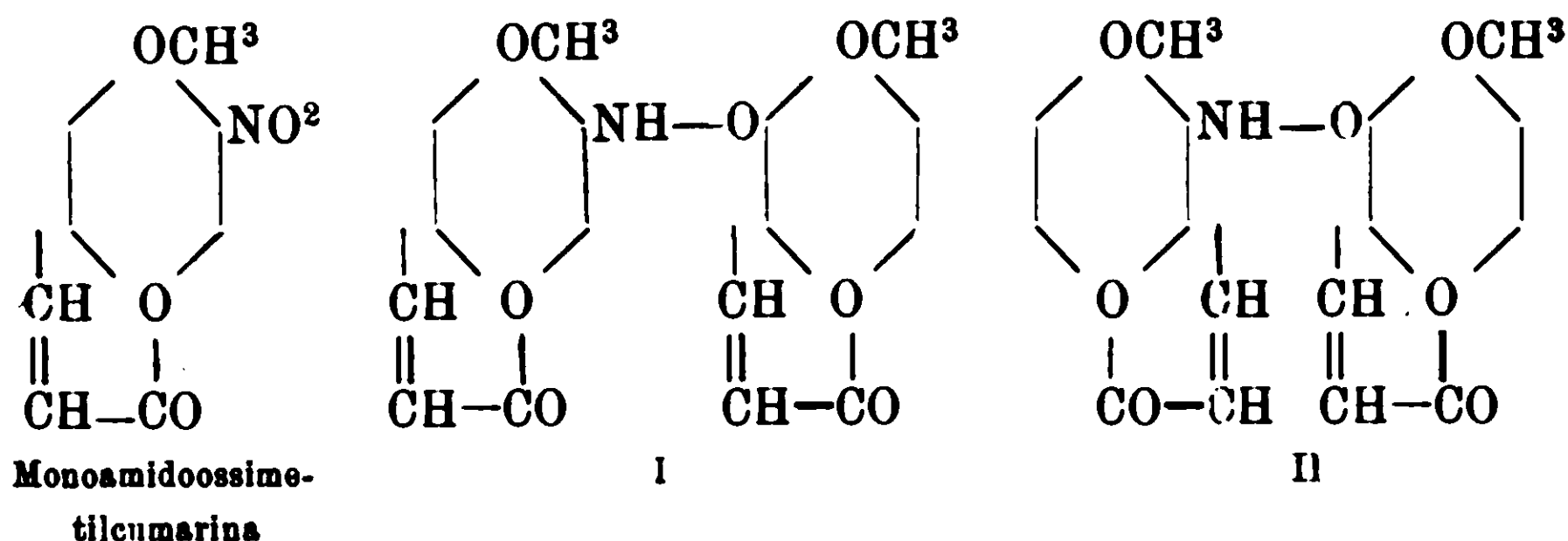
Gr. 0,0797 di sostanza diedero N secco 2,15 cc. a 14° e 760 mm.

Da cui si ricava per cento :

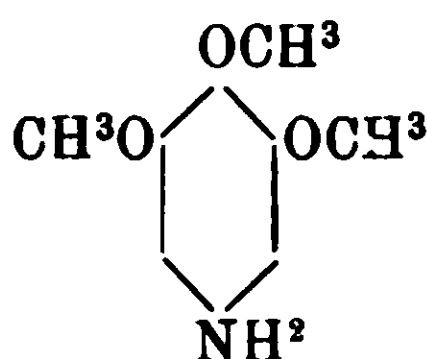
	trovato	calcolato por $C^{20}H^{15}NO^{7}$
N	3,24	3,67

Questo composto è ancora solubile nelle soluzioni potassiche e

sodiche diluite e riprecipitabile colla corrente di anidride carbonica il che dimostra che la catena cumarinica è rimasta inalterata, ma che si è formato un prodotto di condensazione. Ora se il gruppo (NH^2) nella monoamidoossimetilcumarina si trova in posizione orto rispetto all'(OCH^3), a questo composto si potrebbe dare una delle due formole di costituzione seguenti :

```
     OCH³              OCH³             OCH³         OCH³             OCH³
   /    \NO²         /    \NH—O/    \             /    \NH—O/    \
  |      |          |      |   |     |           |      |   |     |
 | \    /          | \    /   | \    /            \    / |  | \    /
 CH  O             CH  O      CH  O                O   CH  CH . O
 ||   |            ||   |     ||   |               |   ||  ||   |
 CH—CO             CH—CO      CH—CO                CO—CH   CH—CO
Monoamidoossime-             I                           II
  tilcumarina
```

Di questo mio modo di vedere ne ho avuto conferma nel modo di comportarsi del monoamidotrimetilpirogallol di Vili ([1]).

Derivati dell' aminotrimetilpirogallol

```
        OCH³
  CH³O/    \OCH³
      |      |
       \    /
        NH²
```

Questo composto ottenuto per riduzione del nitrotrimetilpirogallol con $SnCl_2$ e HCl, si ottenne libero cristallizzato dall'etere in aghi bianchi fusibili a 113-114⁰ e che all' aria si colorano più o meno presto in verdastro.

Sopra gr. 2,8 di tale composto feci agire gr. 1,4 di nitrito potassico e poi gr. 1 di acido acetico glaciale il tutto sciolto in 50 cc. di acqua, e precisamente operai nel modo seguente: In 40 cc. di acqua feci sciogliere il nitrito potassico e sospesi l' aminotrimetilpirogallol in polvere finissima. A questa miscela mantenuta sempre agitata e fredda aggiunsi a goccia a goccia l'acido acetico diluito

([1]) B. **21**, 612.

nei rimanenti 10 cc. d' acqua e, dopo aver lasciato il tutto a sè per un paio d'ore, lo scaldai adagio a adagio fino a portarlo alla ebollizione.

In una seconda operazione teci agire la soluzione di nitrito potassico sopra la soluzione del cloridrato della base. Ottenni anche dopo riscaldamento gli stessi risultati.

Tanto dall' una come dall' altra opererazione ottenni un liquido rosso-scuro e un deposito in grumi quasi nero. Dopo completo raffreddamento della massa, trattai con etere il quale mi estrasse piccolissima quantità di una sostanza color caffè, priva di azoto, solubile nella soda caustica diluita e dalla quale riprecipita in fili sottili per azione di una corrente di anidride carbonica.

Questa sostanza si deposita pure in aghi riuniti in ciuffi per cristallizzazione dall'alcool diluito e fonde a 243-244°.

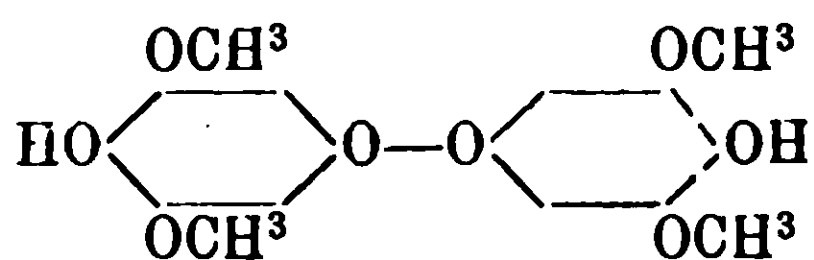
All'analisi si ottennero i seguenti risultati:

Gr. 0,1102 diedero CO^2 gr. 0,2279, H^2O gr. 0,0506.

Da cui si ricava per cento:

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{18}O^8$
C	56,40	56,80
H	5,10	5,32

A questo composto per il suo comportamento si potrebbe dare la formola di costituzione di un chinidrone (¹)

$$\begin{array}{ccc} OCH^3 & & OCH^3 \\ HO\langle\;\;\rangle O—O\langle\;\;\rangle OH & & \\ OCH^3 & & OCH^3 \end{array}$$

Altra piccola porzione di altro composto non azotato si ottiene esaurendo il residuo insolubile in etere con acetone. Si ottiene un composto anche più ricco in carbonio del precedente.

Il rimanente di tale residuo (ed è la maggior parte) è formato da sostanza quasi nera azotata e insolubile in tutti i solventi ordinari, che all'analisi fornì i seguenti risultati:

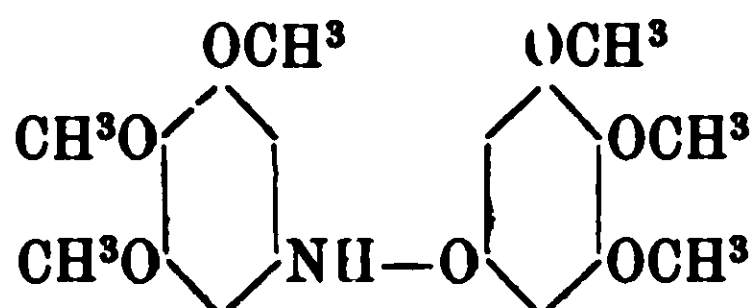
Gr. 0,3101 di sostanza diedero N secco 10,2 cc. a 17° e 761 mm.

(¹) Wöhler, Ann. der Chem. and Pharm. t. XIX, p. 294.
Laurent, Compt. rend. de trav. de chim. 1849, p. 190.

Da cui si ricava per cento :

	trovato	calcolato per $C^{25}H^{18}O^7N$
N	3,82	3,83

Questa sostanza non si scioglie più nelle soluzioni diluite di soda o potassa caustica e si mantiene inalterata anche dopo lunga ebollizione con acido solforico 1 : 3. Dunque tale composto non contiene ossidrili fenici e neppure (NH^2) liberi, percui è probabile che abbia la formola di costituzione seguente :

```
          OCH³          OCH³
         /\            /\
  CH³O|    |          |    |OCH³
      |    |          |    |
  CH³O \  / NH — O \  / OCH³
        \/            \/
```

E questo modo di vedere spiegherebbe l'anàlogo comportamento del composto descritto avanti che si ottiene diazotando l' amidoossimetilcumarina e, fino ad un certo punto, fa prevedere di qual natura sono i composti infusibili che si formano colle diammine aromatiche che contengono ossimetili nel ciclo.

Conclusione.

Da tutto quello che ho avanti esposto appariscono sufficientemente dimostrati due fatti che avvengono nella diazotazione di composti ciclici che contengano ossimetili :

1° Che gli ossimetili impediscono in parte la diazotazione dei composti amidati;

2° Che si formano per la maggior parte prodotti di condensazione fra il composto amidato e compesto ossidrilato che si forma in una prima fase di reazione.

Si potrebbe quasi dire che tali prodotti sono i soli che si formano per diazotazione in quelle condizioni, e che gli altri non azotati, che si formano in piccola quantità, come sarebbe il dioesimetilchinidrone, sia frutto della lunga ebollizione con acido minerale, relativamente concentrato, coli' amidoderivato, come per azione di acido cloridrico sopra i diimidoderivati dei fenoli si pos-

sono ottenere dei triossichinoni [1] ed anche dei prodotti di condensazione di questi [2].

Roma. Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università.

Sopra l'acido nitroidrossilamminico;

di A. ANGELI.

L'anno scorso io ho dimostrato [3] che per azione del nitrato di etile sopra l'idrossilammina, in presenza di etilato sodico, con tutta facilità si ottiene il sale sodico di un nuovo composto dell'azoto con l'ossigeno e con l'idrogeno

$$H_2N_2O_3$$

che io aveva chiamato nitroidrossilammina. Questo nome però, se ricorda il modo di formazione di questa interessante sostanza, non mi sembra molto appropriato, giacchè essa ha tutto il comportamento di un acido e precisamente quello di un acido bibasico. In secondo luogo, come si vedrà più avanti, tale denominazione molto probabilmente non corrisponde nemmeno alla sua costituzione. Per queste ragioni, d'ora in avanti, chiamerò *acido nitroidrossilamminico* il composto che prima aveva descritto col nome di nitroidrossilammina.

Il sale sodico come ho già accennato,

$$Na_2N_2O_3$$

si prepara per azione di quantità equimolecolari di nitrato di etile ed idrossilammina, in presenza di etilato sodico, ottenuto discio-

(1) Marz e Zetter (Ber. 1879, p. 2040) ottennero dall'amidodiimidoresorcina e dall'amidodiimidoorcina il triossibenzochinone e il triossitoluolchinone.

(2) Wichelhaus Berichte 1872, p. 248, 846.
Nietzki " 1879, p. 1981.
Stenhouse e Groves, Jaresb. 1878, 653.

(3) Gazz. chim. XXVI, II, pag. 17.

gliendo il sodio metallico nell' alcool etilico. Da questo sale, solubilissimo nell'acqua, per doppia decomposizione se ne possono preparare parecchi altri, fra i quali sono specialmente caratteristici quelli dei metalli alcalino-terrosi. Naturalmente, per questo mezzo, non si possono ottenere che i sali che nell' acqua sono poco solubili.

Proseguendo i miei studi sopra i sali dell'acido nitroidrossilamminico, io mi sono occupato di semplificare e generalizzare il processo della loro preparazione. La preparazione dell'alcoolato sodico, per azione del sodio sull' alcool, è assai semplice e non presenta pericoli di sorta; lo stesso però non può dirsi dell'alcoolato potassico giacchè, come è noto, la soluzione del potassio nell' alcool è accompagnata da una reazione oltremodo violenta e pericolosa. Per questo motivo io sono ricorso ad un artificio il quale non solo permette di ottenere con tutta facilità e senza pericolo d'inconvenienti il sale potassico, ma che si applica altresì con notevolissimo vantaggio anche alla preparazione del sale sodico.

Invece di preparare gli alcoolati disciogliendo i rispettivi metalli nell'alcool assoluto, io ho trovato che basta impiegare le soluzioni che si ottengono per trattamento degli idrati alcalini con gli alcool. Anche queste soluzioni infatti, in causa della grande massa di alcool presente, contengono la maggior parte del metallo sotto forma di alcoolato; l' acqua si separa assieme ai carbonati di cui sono quasi sempre impuri gli idrati alcalini. Operando secondo questo metodo e specialmente quando si tratti di ottenere una quantità rilevante di prodotto, è necessario eseguire una determinazione preliminare dell' alcali caustico contenuto nella potassa o nella soda che si impiega. Il rimanente delle operazioni resta ad un di presso il medesimo.

Si incomincia a sciogliere l'alcali nell'alcool e la soluzione limpida si separa, per decantazione, dallo strato sottostante e che è costituito da una soluzione acquosa concentratissima dei carbonati. Il liquido ben raffreddato si tratta con una soluzione alcoolica, a caldo, della quantità calcolata di cloridrato di idrossilammina. A questo riguardo dirò che invece dell'alcool etilico si può impiegare con notevole vantaggio l'alcool metilico, nel quale il cloridrato di idrossilammina è di gran lunga più solubile.

Appena separato per filtrazione alla pompa il cloruro alcalino,

e continuando a raffreddare, viene aggiunta la quantità voluta di nitrato etilico. Dopo breve tempo incominciano a separarsi nuovi sali che vengono raccolti sopra un filtro, lavati con alcool e posti a seccare nel vuoto. I prodotti in tal modo ottenuti sono quasi purissimi.

Semplificato in tal guisa il metodo di preparazione, i sali dell'acido nitroidrossilamminico entrano nel numero dei composti più facilmente accessibili; riescono anche poco costosi giacchè l'alcool impiegato si può riottenere in gran parte ed il cloridrato di idrossilammina, preparato su larga scala col metodo di Raschig costa poche lire il chilogrammo soltanto.

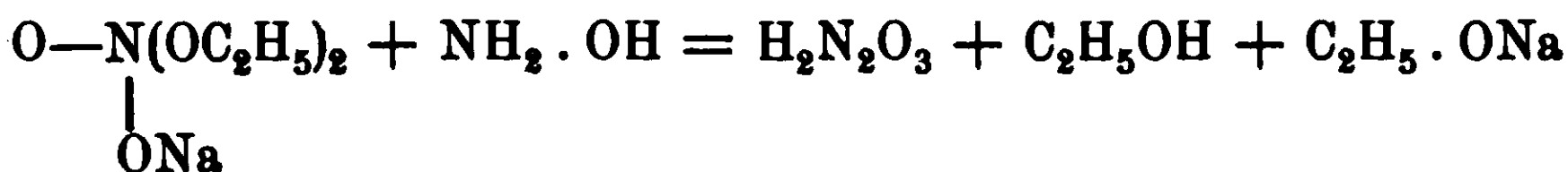
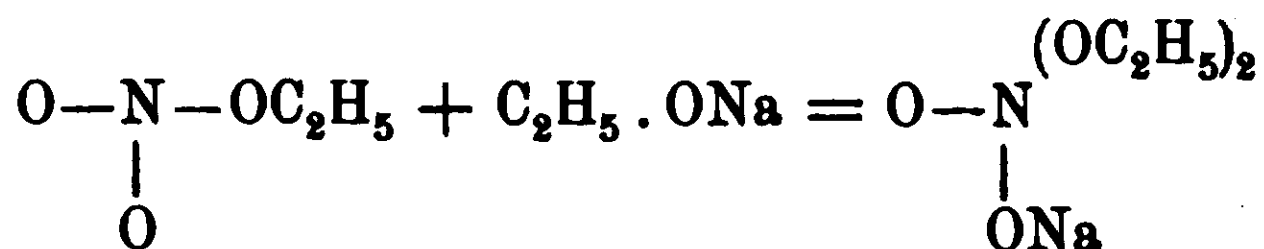
Il sale potassico rassomiglia moltissimo al sale sodico ed i suoi caratteri chimici sono naturalmente gli stessi; è però assai più igroscopico; questo fatto spiega perchè sia impossibile ottenerlo per doppia decomposizione partendo dal derivato sodico.

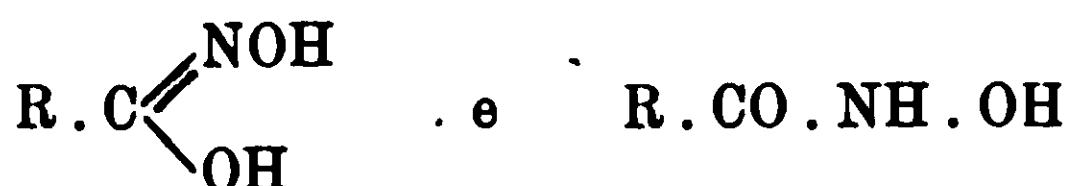
Per quanto riguarda la reazione secondo cui si formano questi sali, io ho ammesso fin da principio che essa sia analoga a quella che accompagna la formazione degli acidi idrossammici organici, per azione degli eteri sopra l'idrossilammina, in presenza di alcali.

In questo caso, com'è stato osservato da Ieanrenaud, in una prima fase si forma un prodotto di addizione dell'etere con l'alcoolato, il quale a sua volta reagisce con l'idrossilammina.

Anche nella reazione da me scoperta si dovrebbe quindi ammettere, per analogia, che in una prima fase avvenga un'addizione dell'alcoolato al residuo nitrico del nitrato etilico con formazione di un derivato dell'etere ortonitrico:

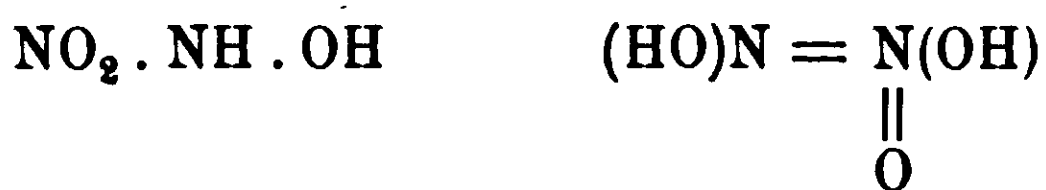
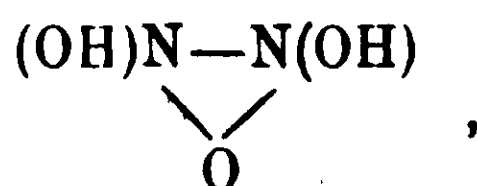
$$\underset{\displaystyle \overset{|}{O}}{O{-}N}{-}OC_2H_5 + C_2H_5.ONa = O{-}\underset{\displaystyle \overset{|}{ONa}}{N}^{(OC_2H_5)_2}$$

$$O{-}\underset{\displaystyle \overset{|}{ONa}}{N}(OC_2H_5)_2 + NH_2.OH = H_2N_2O_3 + C_2H_5OH + C_2H_5.ONa$$

E siccome per gli acidi idrossammici vengono prese in considerazione le due formole

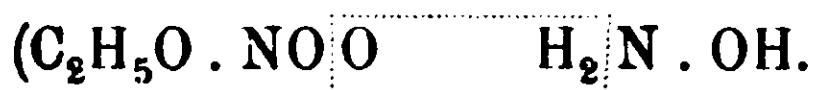
$$R.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow OH\end{matrix} \quad . \; e \quad R.CO.NH.OH$$

così anche per l'acido nitroidrossilamminico le due formole

$$NO_2 . NH . OH \qquad (HO)N = \underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

ovvero l'altra

$$(OH)N - N(OH) \text{ (con ponte } \diagdown O \diagup \text{)} ,$$

che poco differisce dalla seconda, sono quelle che a prima vista si presentano come le più probabili.

Io però non credo che tale equazione esprima la reazione secondo cui si forma l'acido nitroidrossilamminico, ed in questo caso si presentano altri casi possibili. Infatti anche escludendo l'ipotesi, poco probabile, che il nuovo acido possa formarsi in seguito ad una ossidazione deil'idrossilammina determinata dal nitrato di etile, analoga a quella per cui si forma l'acido iponitroso nelle reazioni scoperte da Diwers (1) e da Piloty (2) si presenta subito un' altra possibilità ancora: quella cioè che l' acido nitroidrossilamminico possa formarsi per azione deil'idrossilammina sopra un solo atomo di ossigeno del residuo nitrico senza che il gruppo etossilico vi prenda parte. In tal caso la reazione dovrebbe procedere secondo lo schema:

$$(C_2H_5O . NO \boxed{O \quad H_2} N . OH.$$

Allo scopo di stabilire se questa eliminazione di uaa molecola di acqua si può realmente effettuare, io ho eseguite altre esperienze le quali mi hanno condotto a risultati interessanti.

A tal fine io ho studiato l'azione dell'idrossilammina sopra composti i quali senza dubbio contengono il residuo $—NO_2$ ed in cui non è possibile ammettere che altri atomi o residui della loro molecola possano prendere parte alla reazione.

Composti che soddisfano a queste condizioni sono, in generale, i nitroderivati degli idrocarburi che contengono il residuo nitrico attaccato ad un atomo di carbonio terziario. Io qui mi limiterò a

(1) Liebig's Annalen 295, pag. 339.

(2) Berichte XXIX, 1564.

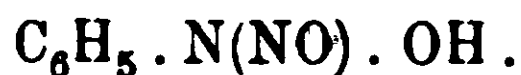
descrivere brevemente il comportamento del nitrobenzolo rispetto all'idrossilammina. Naturalmente, anche in questo caso ho operato in soluzione alcalina ed ho cercato, per quanto possibile, di mettermi nelle stesse condizioni che si devono seguire nella preparazione dei sali dell'acido nitroidrossilamminico.

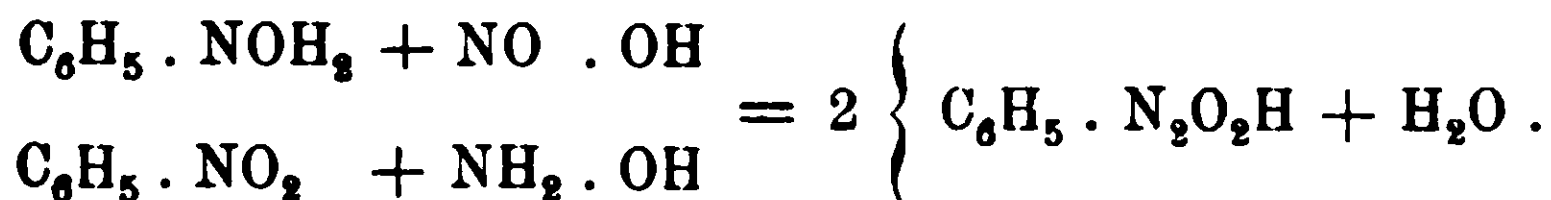
Una soluzione di sodio (due atomi) nell'alcool assoluto venne trattata, raffreddando, con una soluzione pure alcoolica di cloridrato di idrossilammina (1 molecola), si separa per filtrazione alla pompa il cloruro sodico formatosi ed al liquido limpido si aggiunge una molecola di nitrobenzolo. La soluzione giallo bruna viene mantenuta fredda e dopo qualche tempo si separano delle pagliette splendenti che dopo circa 24 ore fanno rapprendere il tutto in una massa cristallina semisolida. Il prodotto viene raccolto sopra un filtro e lavato ripetutamente con alcool ed etere; possiede un colore giallo chiaro e si scioglie facilmente nell'acqua cui impartisce la stessa colorazione.

Acidificando con cautela la soluzione acquosa e piuttosto concentrata per mezzo di acido solforico diluito fino a che le carte di tropeolina accennano a colorarsi, si separa un composto che si presenta in bei aghi bianchi che fondono verso 59°. La sostanza ha la composizione rappresentata dalla formula

$$C_6H_6N_2O_2$$

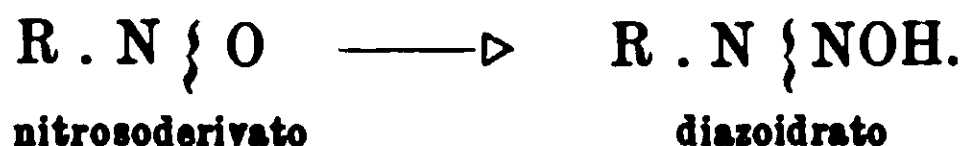
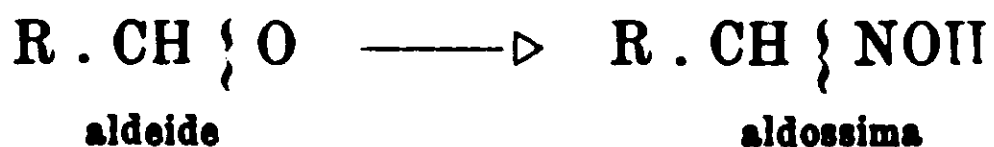
secondo la quale dovrebbe considerarsi come l'*ossima del nitrobenzolo*. Le sue proprietà però coincidono con quelle di un composto preparato da Bamberger per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina e che egli ha chiamato *nitrosofenilidrossilammina:*

$$C_6H_5 . N(NO) . OH .$$

Ci troviamo quindi davanti al fatto interessante di due reazioni le quali, pur essendo fra loro differentissime, conducono ad una identica sostanza:

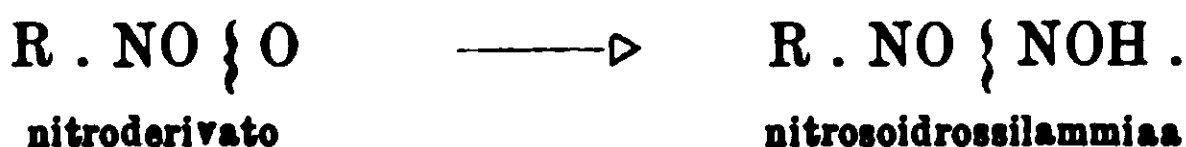
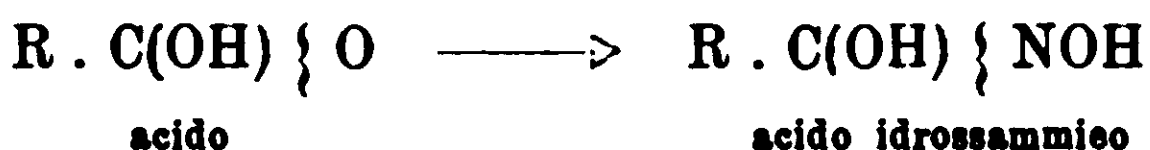
$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 . NOH_2 + NO . OH \\ C_6H_5 . NO_2 \quad + NH_2 . OH \end{array}\right\} = 2 \left\{ C_6H_5 . N_2O_2H + H_2O . \right.$$

Questa reazione serve ad illustrare la grande analogia di com-

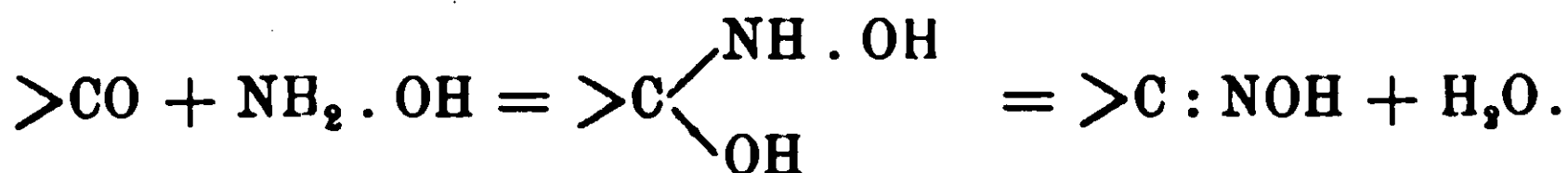
portamento che si riscontra fra alcuni composti ossigenati del carbonio e quelli dell'azoto. Basta infatti ricordare che le aldeidi per azione dell'idrossilammina danno le aldossime nello stesso modo che i nitrosoderivati si trasformano in diazoidrati :

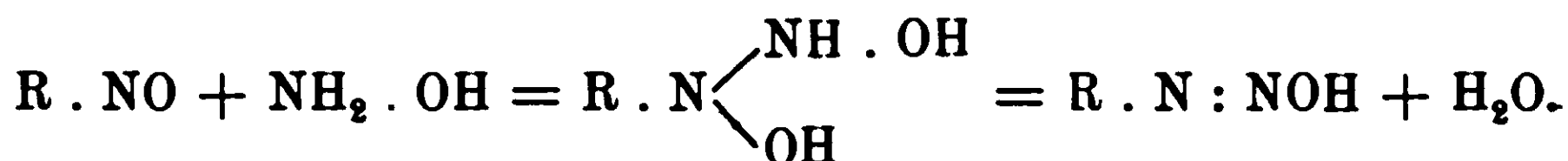
$$\underset{\text{aldeide}}{R . CH \{ O} \longrightarrow \underset{\text{aldossima}}{R . CH \{ NOH}$$

$$\underset{\text{nitrosoderivato}}{R . N \{ O} \longrightarrow \underset{\text{diazoidrato}}{R . N \{ NOH.}$$

In modo perfettamente analogo gli acidi carbonici ed i nitroderivati forniscono rispettivamente gli acidi idrossamnici e le nitrosofenilidrossilammine :

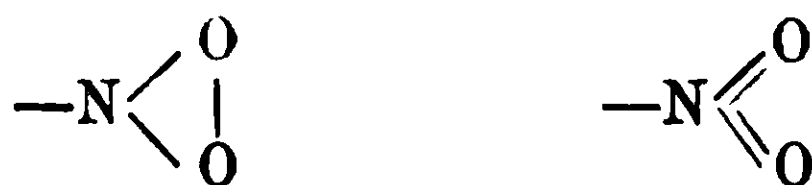
$$\underset{\text{acido}}{R . C(OH) \{ O} \longrightarrow \underset{\text{acido idrossammico}}{R . C(OH) \{ NOH}$$

$$\underset{\text{nitroderivato}}{R . NO \{ O} \longrightarrow \underset{\text{nitrosoidrossilammina}}{R . NO \{ NOH .}$$

Questa analogia di comportamento conduce naturaimonte e supporre anche un'analogia nel meccanismo secondo cui tali reazioni si compiono. La formazione delle ossime e degli acidi idrossammici è senza dubbio preceduta da una addizione dell'idrossilammina al gruppo carbonilico :

$$>CO + NH_2 . OH = >C\begin{matrix} \diagup NH . OH \\ \diagdown OH \end{matrix} = >C : NOH + H_2O.$$

È quindi giusto ammettere che anche nell'azione dell'idrossilammina sui derivati nitrosi e nitrici avvenga un processo analogo :

$$R . NO + NH_2 . OH = R . N\begin{matrix} \diagup NH . OH \\ \diagdown OH \end{matrix} = R . N : NOH + H_2O.$$

Nel caso dei derivati nitrici si deve ammettere che in una prima fase si formino del pari prodotti di addizione; ma qui è difficile

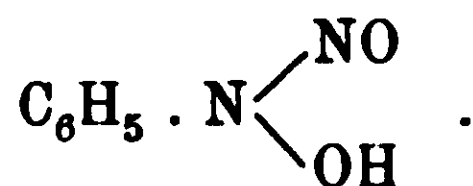
prevedere la loro struttura giacchè al gruppo nitrico si possono assegnare le due forme :

$$-N\begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix} \qquad\qquad -N\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

a seconda che si voglia ammettere l'azoto trivalente ovvero pentavalente.

Da questi due aggruppamenti si possono derivare per la nitrosofenilidrossilammina le due formolo :

$$C_6H_5 \, . \, N\begin{matrix} \diagup NOH \\ | \\ \diagdown O \end{matrix} \qquad\qquad C_6H_5 \, . \, N\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \; .$$

La reazione di Bamberger condurrebbe invece ad un'altra formola

$$C_6H_5 \, . \, N\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown OH \end{matrix} \; .$$

In base a ciò si può arrivare ad un' altra formola anche per l'acido nitroidrossilamminico.

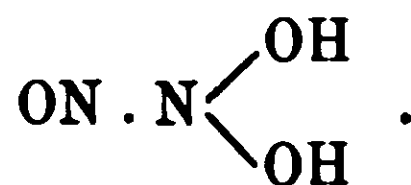
Ricordando infatti che tanto il nitrobenzolo che il nitrato etilico appartengono al tipo :

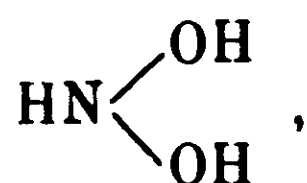
$$R \, . \, NO_2 \qquad [R \text{ uguale a } C_6H_5 \, , (O \, . \, C_2H_5)]$$

e che entrambi per azione dell'idrossilammina, in seguito alle reazioni da me scoperte, si possono trasformare in composti a funzione acida :

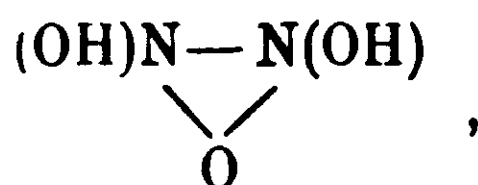
$$R \, . \, N_2O_2H \qquad (R \text{ uguale a } C_6H_5 \, , OH) \, ,$$

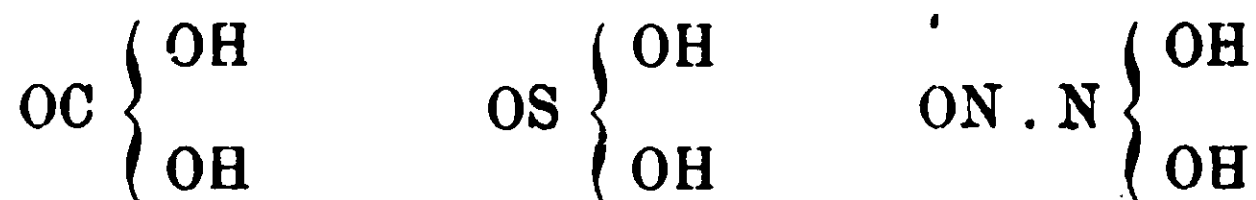
di cui il derivato fenilato è identico alla nitrosofenilidrossilammina di Bamberger, si vede subito che all' acido nitroidrossilamminico si può attribuire anche la struttura :

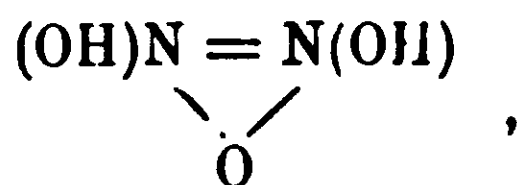
$$ON \, . \, N\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \; .$$

Secondo questo modo di vedere esso sarebbe da considerarsi come la nitrosammina dell'acido ipotetico :

$$HN\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} ,$$

corrispondente ad un idrato dell' acido iponitroso monomolecolare.

Questa formola, più ancora dell'altra :

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{(OH)N-N(OH)} ,$$

darebbe fino ad un certo punto ragione del comportamento di questo acido, e sopratutto della sua grande instabilità allo stato libero. Non è improbabile infatti che anche per certi composti ossigenati dell'azoto valgano alcune regole che si sono osservate per i corrispondenti derivati di altri elementi. Così è noto che due ossidrili liberi non stanno riuniti al carbonile, dimodochè ancora non si conosce l'acido carbonico H_2CO_3 allo stato libero, nello stesso modo che non è stato possibile di preparare l' acido solforoso. Questa analogia è posta meglio in rilievo dagli schemi :

$$OC\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \qquad OS\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \qquad ON\,.\,N\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

D'altra parte secondo la formola :

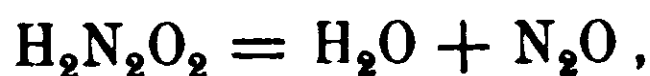
$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{(OH)N = N(OH)} ,$$

l'acido nitroidrossilamminico dovrebbe rassomigliare all' acido iponitroso :

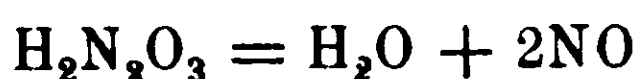
$$(OH)N = N(OH) ;$$

quest'ultimo invece è abbastanza stabile tanto che si è potuto ottenere anche allo stato libero (¹).

(¹) Liebig's Annalen 292, pag. 323.

Bisogna però ricordare che nel mentre l'acido iponitroso, per eliminazione di acqua, dà una molecola di protossido di azoto

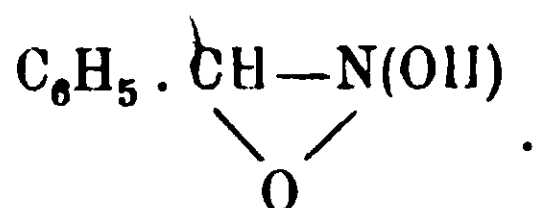
$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O,$$

l'acido nitroidrossilamminico fornisce due molecole di ossido di azoto:

$$H_2N_2O_3 = H_2O + 2NO$$

ciò che probabilmente concorre a rendere meno stabile l'acido libero.

Questa reazione presenta un esempio interessante di una scissione trimolecolare. Naturalmente queste considerazioni sono applicabili agli acidi liberi soltanto e non già ai loro sali, giacchè come le ultime ricerche hanno dimostrato è molto probabile che i composti dell'azoto a funzione acida possiedano una struttura diversa quando si trovano sotto forma di sali. Recentemente infatti Hantzsch e Schultze hanno trovato che il fenilnitrometano, neutro,

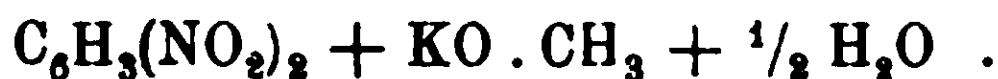
$$C_6H_5 . CH_2 . NO_2$$

per azione degli alcali si trasforma in un isomero a funzione acida, l'isofenilnitrometano, cui assegna la struttura [1]:

$$C_6H_5 . \overset{\backslash}{C}H - N(OH) \quad \text{(CH e N legati entrambi ad O)}$$

Queste reazioni conducono ad ammettere che il residuo nitrico, in certe condizioni e principalmente per influenza degli alcali, possa

[1] A questo riguardo accennerò ad un altro fatto che del pari dimostra come molto probabilmente i composti dell'azoto a funzione acida possiedono una struttura diversa quando si trovano sotto forma di sali. È noto infatti che gli acidi organici non saturi (ed anche le basi) riducono facilmente il permanganato tanto allo stato libero come anche sotto forma di sali; io ho trovato invece che i nitrocomposti che derivano da idrocarburi saturi sono stabili al permanganato, mentre i loro sali immediatamente lo scolorano. Anche le ossime che sono stabili allo stato libero non lo sono più sotto forma di sali. L'acido nitroso invece, sotto forma di sale, è stabile al permanganato (Denath) mentre in soluzione acida viene prontamente ossidato. I ferricianuri invece, in soluzione alcalina, ossidano i nitriti con tutta facilità e li trasformano in nitrati.

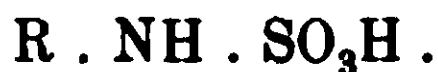
subire delle trasformazioni e dare origine a nuovi derivati, per mezzo dei quali si può spiegare molti fatti che finora erano ancora oscuri. Così la trasformazione del fenilnitrometano nel suo isomero, come anche la trasformazione della nitrosofenilidrossilammina partendo dal nitrobenzolo, si possono spiegare ammettendo che in una prima fase avvenga un' addizione dell'alcali o dell' idrossilammina al gruppo nitrico. È noto inoltre che alcuni nitroderivati aromatici si sciolgono negli alcàli con colorazioni caratteristiche; così V. Meyer ha trovato che le soluzioni alcaline del nitrobenzolo simmetrico sono colorate in rosso intenso. Da una tale soluzione contenente alcool metilico, Lobry de Bruyn ha potuto isolare un sale cui egli assegna la struttura:

$$C_6H_3(NO_2)_2 + KO . CH_3 + {}^1/_2 H_2O .$$

Victor Meyer [1] ammette invece che un idrogeno metinico del nucleo aromatico venga rimpiazzato dal metallo ed allo stesso sale attribuisce la formola:

$$C_6H_2K(NO_2)_3 + CH_3OH + {}^1/_2 H_2O .$$

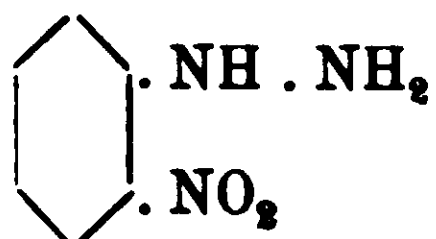
Secondo il mio modo di vedere il sale in parola sarebbe da considerarsi come un prodotto di addizione dell'alcoolato ad un gruppo nitrico.

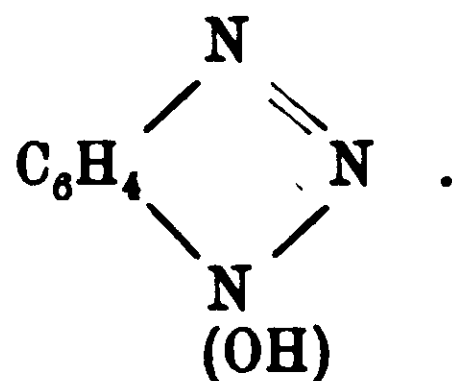
Probabilmente nello stesso modo si può interpretare anche la reazione fra i nitroderivati ed i solfiti, scoperta ancora nel 1851 da Piria. Questo chimico ha trovato che l' α-nitronaftalina, per azione del solfito ammonico, viene trasformata in acido naftionico. Anche in questo caso si può supporre che in una prima fase si formi un prodotto di addizione del solfito al gruppo nitrico, da cui per l' azione riducente del solfito si origini un acido fenilsolfammico:

$$R . NH . SO_3H .$$

Gli acidi aromatici appartenenti a questo gruppo hanno, come è noto, una grande tondezza a trasformarsi negli isomeri acidi am-

[1] Berichte XXIX, 849.

minosolfonici [1]. Dirò inoltre che forse in modo analogo è da spiegarsi anche l'interessante trasformazione dell'etere ortooitrobenzilmalonico in acido n-ossindol-α-carbonico osservato da Reissert [2]. Io qui non mi dilungherò nel ricordare altre reazioni che, a mio modo di vedere, si possono tutte spiegare in modo chiaro e soddisfacente quando si attribuisca al residuo nitroso e nitrico una funzione ed un comportamento poco diversi da quelli del gruppo carbonilico. Mi limiterò soltanto ad accennare che Nietzki [3] ha trovato che l'o-nitrofenilidrazina,

$$C_6H_4 \begin{matrix} . NH . NH_2 \\ . NO_2 \end{matrix}$$

per azione degli alcali, perde una molecola di acqua per trasformarsi in un composto cui molto probabilmente spetta la struttura:

$$C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown \\ \quad\quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ (OH) \end{matrix} .$$

Anche in questo caso si tratta di una reazione fra il residuo nitrico ed il gruppo amminico, essendo escluso che il gruppo aromatico vi possa prendere parte. È quindi assai probabile che la idrazina per azione dell' etere nitrico, nelle opportune condizioni, possa dare un prodotto inorganico analogo all'acido nitroidrossilamminico:

$$N_2H_4 + C_2H_5O . NO_2 = C_2H_5 . OH + N_3H_3O_2$$

ovvero un derivato che contenga una molecola di acqua in meno.

---

(1) Bamberger e Hiadermann, Berichte XXX, 654.

(2) Berichte XXIX, 589.

(3) Berichte XXVII, 3331.

Azione del cloro sull'acido isovalerianico;

nota di C. MONTEMARTINI.

(Giunta il 23 luglio 1897).

Dai lavori fatti da Meyer e K. Auwers da soli od in collaborazione con altri risulta indiscutibilmente dimostrata la posizione in cui va il bromo quando lo si fa agire secondo il metodo di Hell-Volhard-Zelinsky su acidi saturi della serie alifatica. Questi lavori condussero K. Auwers ed R. Beruhardi [1] alla seguente legge: *per la bromurazione secondo il detto metodo gli acidi alifatici mono o dicarbonici attaccano tanti atomi di bromo quanti gruppi carbossilici essi contengono, perchè vicino a ciascun gruppo carbossilico vi sia almeno un atomo di idrogeno in posizione α.*

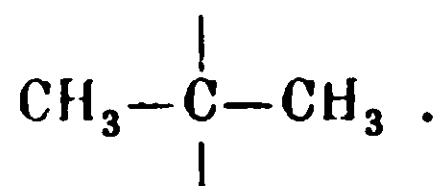
Simile legge fu pure enunciata per quando si fa agire una quantità limitata di cloro su acidi alifatici saturi; si disse cioè [2]: che *clorurando un acido il cloro va prima a sostituire uu idrogeno in posizione α rispetto al carbossile,* legge che fu generalizzata dicendo che questo avviene nella clorurazione di qualunque corpo ossigenato. Una restrizione fu poi fatta nel senso di dire che [3] *il cloro va in posizione α per temperature non superiori ai 100°, in β per temperature superiori.*

Pochi però sono i casi studiati, ed è facile trovare in essi contraddizioni alla citata legge. Così p. es. è dagli acidi butirrico ed isobutirrico che il prof. Balbiano dimostrò [4] originare, trattati nell'identico modo, un acido β-clorobutirrico ed un acido α-cloroisobutirrico. Sembra quindi per quest'ultimo caso che il cloro sostituisca di preferenza l'idrogeno terziario.

Mi interessava vedere se tale fatto si verificava anche per altri omologhi superiori aventi struttura analoga all'acido isobutirrico, perchè con una tale via mi si presentava un modo facile di pre-

(1) Ber. XXIV, 2215.
(2) Beilstein, III ediz., I vol., pag. 66.
(3) Ibid. pag. 464.
(4) Gazz. chim. 1878 - 1879.

parazione di cloroacidi di cui aveva intenzione di servirmi per sintesi di acidi bibasici contenenti il gruppo

$$CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3 \ .$$

Il primo acido studiato fu l'isovalerianico, ed in questa nota riferisco i risultati avuti con tale acido, limitandomi alle esperienze fatte per fissare la posizione in cui va il cloro per la clorurazione.

Si faceva assorbire all'acido valerianico tenuto ad una temperatura di circa 90^0, ed esposto ai raggi solari, una quantità limitata di cloro, precisamente una molecola per una molecola di acido. L'operazione veniva condotta in modo simile a quella seguita dal prof. Balbiano [1] per gli acidi butirrico ed isobutirrico.

L'acido valerianico fu posto in un palloncino munito di tappo a doppio foro; per uno dei fori passava il tubo adduttore del cloro, per l'altro l'estremità di un refrigerante a ricadere. Il pallone stava in un bagno d'acqua tenuto a 90^0 e su di esso si faceva, oltre la luce diretta solare, convergere con uno specchio altri raggi. Il cloro man mano arrivava in contatto coll'acido era immediatamente assorbito, originando acido cloridrico, per quanto rapida fosse la corrente, se la luce era viva; appena però essa veniva a mancare pel passaggio di nubi od altro l'acido si colorava in giallo. Un tale stato di cose si manteneva fino alla fine dell'operazione. In media per lavorare 200 gr. di acido si richiedevano da 6 a 7 ore. Quando l'aumento di peso del palloncino accennava che l'acido aveva assorbito la quantità conveniente di cloro si sospendeva l'operazione.

L'acido clorovalerianico che qui si origina non si può direttamente distillare perchè si decompone, pensai quindi, per facilitare la separazione del prodotto formatosi, di farne l'etere etilico. Si mescolano a ciò i prodotti della reazione con due volumi di alcool assoluto e si saturò il tutto con acido cloridrico gasoso secco. Dopo di avere a bagno maria scacciato il più possibile l'acido cloridrico e l'alcool si sottopose il residuo ad una distillazione frazionata (a pressione ordinaria) impiegando un rettificatore Henniger-Le Bel.

[1] Lavori citati.

Ecco i risultati della distillazione del prodotto ottenuto con varie clorurazioni da 700 gr. di acido valerianico che avevano assorbiti gr. 236 di cloro

a) da 40 a 90° passarono gr. 69 di liquido
b) da 90 a 150° „ gr. 151 „

dopo questa temperatura siccome si osservava abbondante sviluppo di acido cloridrico, ad onta che si tenesse il tutto ben riparato dall'umidità, la distillazione fu continuata alla pressione di 20 millimetri:

c)	da 40 ad	80°	passarono gr.	137	di liquido
d)	80	95°	gr.	139	
e)	95	105°	gr.	305	
f)	105	115°	gr.	91	
g)	115	125°	gr.	90	
h)	125	135°	gr.	49	
k)	135	142°	gr.	20	
			Totale gr.	1051	

Rimasero nel pallone in cui si faceva la distillazione circa 40 gr. di un liquido bruno vischioso.

Non si tenne conto delle porzioni *a*) e *b*) che erano costituite ad alcool ed etere valerianico, invece per le altre si determinò il cloro, ecco i risultati avuti:

c) cloro $^0/_0$ = 10,80
d) = 17,26
e) = 22,32
f) = 23,40
g) = 27,90
h) = 33,80
k) = 34,60

La distillazione frazionata mostra che il principale prodotto della reazione del cloro sull'acido valerianico nelle dette condizioni è costituito dalla porzione *e*) che passa tra 95-105° alla pressione

di 20 mm., e la corrispondente determinazione di cloro dimostra che essa consta di un prodotto monoclorurato dell'etere etilico dell'acido valerianico corrispondente alla formola greggia $C_7H_{13}O_2Cl$ che richiederebbe il 21,38 per cento di cloro.

La reazione tra il cloro e l'acido valerianico è accompagnata da reazioni secondarie; così, mentre una porzione dell'acido sfugge alla clorurazione (quella della porzione *b*), c'è un'altra porzione molto piccola (la *h* e la *k*) che assorbe due atomi di cloro anzichè uno solo, dando un prodotto biclorurato come lo mostrano le determinazioni di cloro fatte per le porzioni *h* e *k*, poichè un etere valerianico biclorurato rispondente alla formola $C_7H_{12}O_2Cl_2$ richiederebbe 35,68 per cento di cloro.

Il mio studio si limitò all'etere clorurato costituente la porzione *e*, porzione che rappresenta il prodotto principale della reazione. Rettificando nuovamente nel vuoto si arriva ad un liquido ohe passa tra 101–103° a 30 mm. di pressione. Così purificato si può distillare anche a pressione ordinaria eliminando con ogni cura l'umidità, allora passa tra 184–190°; se però si vuol avere il liquido puro conviene fare la distillazione nel vuoto perchè alla pressione ordinaria si ha sempre un po' di decomposizione. Il liquido è insolubile nell'acqua, solubile in ogni proporzione nell'alcool e nell'etere, è più denso dell'acqua.

Ecco i risultati dell'analisi:

Gr. 0,3280 dell'etere di recente distillato diedero gr. 0,6090 di CO_2 e gr. 0,2304 di H_2O.

Gr. 0,2342 dello stesso diedero gr. 0,0515 di cloro.

	trovato	calcolato per $C_7H_{13}O_2Cl$
C	50,64	51,06
H	7,80	7,90
Cl	22,00	21,38

Rimane ora da fissare la posizione del cloro nella molecola. Il primo tentativo fu fatto col cianuro di potassio; sia che il cloro fosse in posizione α o β o γ si doveva per tal modo sempre arrivare ad un acido bibasico conosciuto. Se non che tanto operando in presenza di alcool assoluto che di alcool ad 80° e variando le condizioni, sempre ripristinai l'etere clorovalerianico inalterato. —

Identici risultati ebbi col cianuro di argento; dopo tre mesi a temperatura ordinaria e dopo sedici ore di riscaldamento a 100° in tubo chiuso in presenza di alcool assolnto, ebbi ancora l'etere clorurato inalterato.

Teutai pure l'ebollizione colla dietilanina sperando di arrivare ad un acido acrilico sostituito; ma dopo sei ore di ebullizione a ricadere trattando con acqua il liquido, ed evaporando l'acqua non ebbi traccia di cloridrati.

Con altri tentativi fatti con alcali tanto in soluzione acquosa che alcoolica non fui più fortunato, riuscii a sali che evidentemente erano miscele, l'analisi loro non mi permise di dedurre alcuna conoscenza sulla posizione del cloro nella molecola dell'etere clorovalerianico studiato. Coll'ossido di argento si aveva formazione di cloruro di argento, ma anche una forte riduzione del metallo.

L'etere in questione si condensa coll'etere malonico. Se ad una data porzione di etere malonico si aggiunge la quantità necessaria di sodio sciolto in alcool assoluto, poi l'etere clorovalerianico, si fa bollire a ricadere per sei ore, si scaccia l'alcool per distillazione, si riprende con acqua ed etere, dal residuo etereo si ottiene un olio che nel vuoto distilla verso 180–190° e che costituisce neppure il 10 per cento del prodotto di condensazione che si dovrebbe ottenere. Quest'olio saponificato con potassa alcoolica e trattato nel modo noto porta ad una miscela di acidi bibasici. Avendo per ora il solo scopo di determinare la posizione del cloro non curai di identificare tali acidi, tale identificazione nulla mi avrebbe giovato per lo scopo prefissomi.

Riusciti vani tutti gli accennati tentativi per sostituire il cloro, l'unico modo di stabilire se il cloro avesse preso il posto dell'idrogeno in β (cosa di cui mi faceva già sospettare la sua poca reazionabilità) era di tentare l'azione della fenilidrazina. Al pari che con tutti gli acidi β-alogenati e con molti dei loro eteri qui si sarebbe dovuto avere la reazione:

$$
\begin{array}{l}
CH_3\ \ CH_3 \\
\quad \diagdown \ \diagup \\
\quad\ C \quad Cl \qquad\qquad\quad H\,N-C_6H_5 \\
\quad\ | \qquad\qquad + \qquad\qquad \| \\
CH_2.CO\,OC_2H_5 \quad H\,N-H
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH_3\ \ CH_3 \\
\quad \diagdown \ \diagup \\
\quad\ C \;\text{———}\; NC_6H_5 \\
\quad\ | \qquad\quad\ \| \qquad\quad + \\
CH_2.CO-NH \\
\qquad + HCl + C_2H_5OH
\end{array}
$$

cioè eliminazione di acido cloridrico, di alcool, e formazione di un pirazolidone; una seconda molecola di fenilidrazina si combinerebbe coll'acido cloridrico. L'esperienza confermò pienamente questa previsione.

A 5 gr. di etere clorovalerianico aggiunsi 15 gr. di eteri del petrolio (bollente 35-40°), gr. 6,56 di fenilidrazina e 10 gr. di etere privo di alcool per tenere tutto in soluzione. Dopo 24 ore alla temperatura ordinaria cominciarono a deporsi dei cristalli ed il deposito andò man mano aumentando nei giorni susseguenti finchè trascorso circa un mese distillai a bagno maria per scacciare gli eteri del petrolio e l'etere. Il distillato fu agitato con acqua; dall'acqua dopo scacciato l'etere si ebbe la reazione dell'alcool. Sulla canna del refrigerante si erano deposti degli aghi cristallini, essi fondevano a 110° e contenevano azoto. Dal residuo resinoso mi fu possibile estrarre qualche prodotto. Operando in condizioni diverse colla fenilidrazina e l'etere clorovalerianico non ottenni risultati più soddisfacenti.

La presenza dell'alcool e della sostanza cristallina azotata indicavano però che una reazione interveniva, per meglio studiarla sostituii all'etere l'acido, sapendo che la fenilidrazina reagisce a preferenza cogli acidi alogenati anzichè coi loro eteri.

All'acido clorovalerianico greggio, tal quale si aveva dopo l'azione del cloro nell'acido valerianico, si aggiungeva un eccesso di fenilidrazina e si riscaldava la miscela. Appena si era raggiunta la temperatura di 110° cominciava la reazione che si manifestava tosto violentissima se non si aveva cura di levare la sorgente di calore. Per la violenza della reazione conveniva operare con piccole porzioni per volta. Si riscaldava in seguito verso 150° per qualche minuto, poi si riprendeva il prodotto della reazione con acqua ed etere. L'etere si lavava prima con soda diluita sino a reazione alcalina per asportare l'acido valerianico, poi con acido cloridrico pure diluito e finalmente con acqua. Il residuo dell'evaporazione dell'etere costituiva un olio vischioso, colorato in bruno e lasciato a sè solidificava. Esaurendo con acqua bollente questo prodotto si aveva facilmente pel raffreddamento dell'acqua una sostanza cristallizzata in lunghi aghi splendenti, che si aveva pura cristallizzandola una seconda volta dall'acqua bollente. Essa fonde a 109-110°, contiene azoto e l'analisi fornì i seguenti risultati:

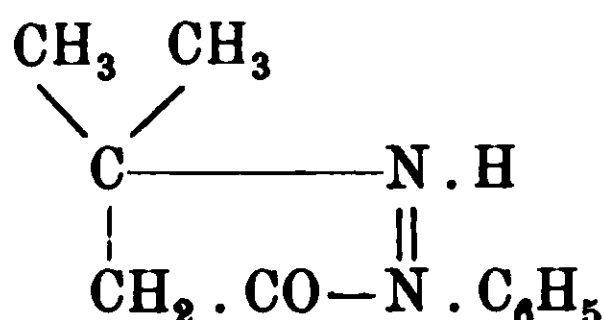
Gr. 0,2459 della sostanza essiccata nel vuoto diedero gr. 0,6273 di CO_2 e gr. 0,1726 di H_2O.

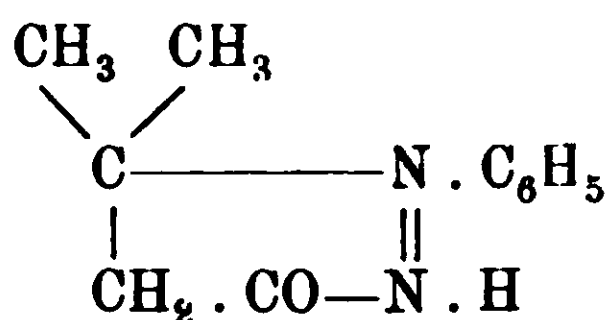
Gr. 0,1253 della stessa diedero gr. 0,0186 di azoto.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O$
C	69,58	69,47
H	7,80	7,37
N	14,84	14,73

Il corpo così ottenuto non è decomposto dall'acido cloridrico nè dalla potassa; per la sua origine, pel suo comportamento e per la sua composizione centesimale esso è dunque un fenil-dimetil-pirazolidone.

Ora B. Prentice ([1]) partendo dall' acido dimetilacrilico e dalla fenilidrazina ha pure ottenuto un fenil-dimetil-pirazolidone cui egli assegna la struttura :

```
CH3  CH3
  \  /
   C————————N.H
   |        ||
   CH2.CO—N.C6H5
```

questo composto fonde a 74°,5-75°. Il punto di fusione diverso conduce ad ammettere che il pirazolidene da me ottenuto abbia la costituzione :

```
CH3  CH3
  \  /
   C————————N.C6H5
   |        ||
   CH2.CO—N.H
```

Come già dissi la formazione di un nucleo chiuso colla fenilidrazina è prova che il cloro dell'etere clorovalerianico studiato è in posizione β rispetto al carbonile. Resta pertanto dimostrato che l'acido isovalerianico per la clorurazione nelle citate condizioni si comporta come l'acido isobutirrico; in entrambi questi acidi il cloro va a sostituire l'idrogeno terziazio.

Roma. Istituto Chimico farmaceutico della R. Università.

([1]) Annalen CCXCII, 285.

Sui principii aromatici dell'essenza di sedano;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 12 luglio 1897*).

È noto che negli olii essenziali delle umbellifere si trovano oltre a terpeni, sostanze meno volatili, di svariata natura chimica. L'essenza di prezzemolo contiene ad es. oltre al pinene, l'apiolo, di cui ci occupammo alcuni anni or sono, ed ultimamente abbiamo dimostrato (1) che nella essenza d'aneto è contenuto, oltre al limonene ed al carvone, un nuovo isomero dell'apiolo ordinario. Tutto ciò ci fece supporre che anche l'olio di sedano *(Apium graveolens* L.) dovesse contenere oltre al già noto limonene (2) un principio aromatico speciale.

L'essenza di sedano del commercio è composta però principalmente da terpeni i quali contengono disciolte piccole quantità del principio aromatico, che sono già sufficienti per dare al tutto l'odore caratteristico. In vista di ciò abbiamo cercato di procurarci le parti meno volatili del prodotto, colla speranza di ritrovare in queste il principio cercato. La nostra previsione è stata coronata da buon successo, ma questo non si sarebbe potuto ottenere senza il cortese interessamento della nota ditta Schimmel e C.° di Lipsia, alla quale dobbiamo perciò molta riconoscenza.

I prodotti greggi da noi esaminati erano di due specie: il residuo della distillazione dei semi e la parte meno volatile della rettificazione dell'essenza. Entrambi contengono gli stessi principii ma in quantità diversa. Noi non staremo qui a descrivere i particolari delle operazioni eseguite, per ciò rimandiamo alla estesa Memoria che sul presente argomento pubblicheremo più tardi, diremo soltanto che nella parte meno volatile della essenza di sedano noi abbiamo riscontrato le seguenti sostanze:

idrocarburi terpenici, probabilmente della forma $C_{15}H_{24}$,
acido palmitico e fenoli, di cui uno della composizione $C_{16}H_{20}O_3$,
un'anidride lattonica della formola $C_{12}H_{18}O_2$ ed
un acido della formola $C_{12}H_{18}O_3$.

(1) Questa Gazz. chim. XXVI, II, pag. 298.
(2) Fr. Heusler, "Die Terpene„ 1896, pag 178.

Naturalmente noi non possiamo affermare ehe tutti questi corpi si trovino allo stesso stato anche nella pianta, ciò non sembra neppure per tutti ugualmente probabile. Quello che apparisce evidente si è prima di tutto che la pianta contenga il lattone $C_{12}H_{18}O_2$, perchè questo composto possiede in alto grado l'odore specifico del sedano, e poi che l'acido $C_{12}H_{18}O_3$ non si trovi allo stato libero nè nella pianta e neppure nell'essenza, giacchè da quest'ultima non si può estrarlo colle soluzioni dei carbonati alcalini. L'acido palmitico ed i fenoli sono presenti in piccola quantità, che noi crediamo non superi il 2 per cento. I terpeni predominano nel distillato e sono presenti in quantità meno rilevante nel residuo della distillazione dei semi.

Il prodotto greggio, convenientemente rettificato, cede alla potassa diluita e fredda l'acido palmitico ed i fenoli. Dopo questo trattamento l'olio venne bollito a ricadere con potassa al 25 per cento; i terpeni restano indisciolti ed il liquido alcalino contiene allo stato di sali due nuovi acidi, da noi chiamati :

sedanolico, $C_{12}H_{20}O_3$,

e

sedanonico, $C_{12}H_{18}O_3$,

che formarono l'oggetto dei nostri studii.

Questi due corpi hanno un contegno assai diverso; il primo è un ossiacido, che con la massima facilità, si trasforma nella corrispondente anidride lattonica, da noi chiamata

sedanolide, $C_{12}H_{18}O_2$,

il secondo è un acido chetonico. Queste loro differenti proprietà rendono possibile una rapida e sicura separazione. Mettendoli in libertà, senza cure speciali dirette ad evitare la trasformazione dell'acido sedanolico in sedanolide, acidificando cioè il su menzionato liquido alcalino con un eccesso di acido solforico, l'acido sedanolico passa a lattone, mentre l'acido sedanonico rimane inalterato. Trattando ora il prodotto con carbonato sodico, la sedanolide, resta indisciolta e l'acido sedanonico passa in soluzione.

L'acido sedanonico forma, cristallizzato dal benzolo, grossi pri-

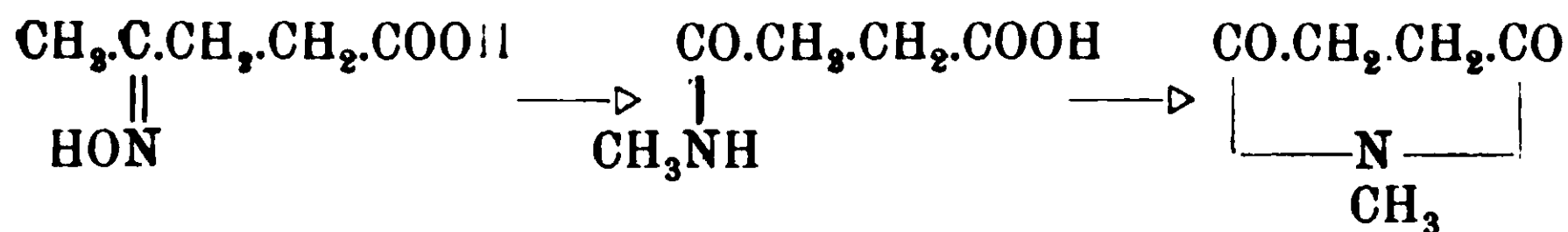
ami, privi di colore, che fondono a 113°. Dà facilmente un idrazone ed una ossima, che ebbe una singolare importanza per l'ulteriore studio dell'acido.

L'acido sedanelico, non può essere ottenuto dalla sua anidride che con cautele speciali, evitando cioè un eccesso di acidi minerali ad un elevamento di temperatura. Esso si presenta, separandosi dal benzolo per aggiunta di etere petrolico, in aghi lunghi bianchi, che fondono a 88-89°. Per riscaldamento, ma anche spontaneamente a temperatura ordinaria, perde una molecola d'acqua e si trasforma in sedanolide, un liquido oleoso, che alla pressione di 17 mm., bolle a 185°. Esso possiede, massime in conveniente diluizione, l'odore caratteristico del sedano.

Tanto l'acido sedanonico che il sedanolico riducono in soluzione alcalina prontamente il permanganato potassico.

La *costituzione dell' acido sedanonico* venne da noi trovata mediante una serie di elegantissime reazioni di cui daremo qui un breve cenno, rimandando per tutto il dettaglio alla estesa Memoria che pubblicheremo a suo tempo.

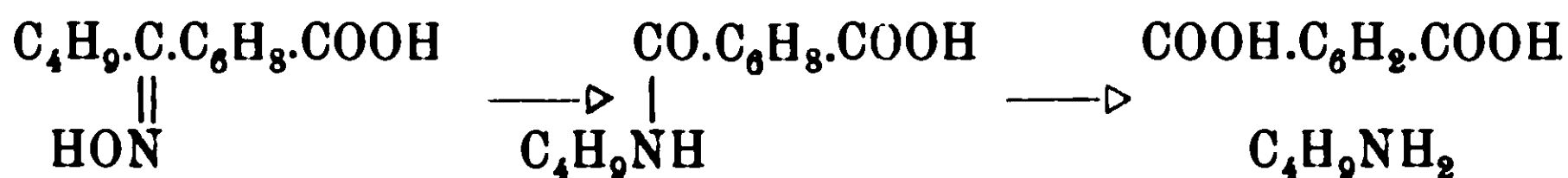
L'ossima dell'acido sedanonico si trasforma per lieve riscaldamento con acido solforico concentrato a b. m. in un composto della stessa formola, ma di natura diversa. Mentre l'ossima fonde a 128°, il nuovo composto ha il punto di fusione a 171°. Tali metamorfosi non sono nuove; il Beckmann trovò già da molto tempo, che le ossime si trasmutano facilmente in composti amidici. Uno dei più belli esempi in proposito è dato dalla ossima dell'acido levulinico, che, per la reazione di Beckmann, si converte in metilsuccinimide :

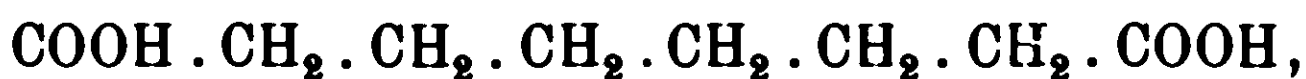
$$\begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.CH_2.COOH \\ \quad\;\; \| \\ \;\; HON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO.CH_2.CH_2.COOH \\ \quad | \\ CH_3NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO.CH_2.CH_2.CO \\ |\text{———}N\text{———}| \\ CH_3 \end{array}$$

Il nostro prodotto è anche un' ammide e per idrolisi con acido solforico diluito a 120°, si scinde in *butilammina normale* ed un

acido bibasico della formola $C_8H_{10}O_4$. Questo fatto è già sufficiente per assegnare all'acido sedanonico la formola:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_8 . COOH \quad ,$$

perchè questa dà molto facilmente ragione del comportamento della sua ossima:

$$\begin{array}{c} C_4H_9.C.C_6H_8.COOH \\ \| \\ HON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO.C_6H_8.COOH \\ | \\ C_4H_9NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOH.C_6H_8.COOH \\ \\ C_4H_9NH_2 \end{array}$$

La meta dei nostri studii ulteriori doveva necessariamente essere quella di scoprire la natura chimica dell'acido bibasico $C_8H_{10}O_4$. Siccome nei prodotti naturali sono frequenti le catene normali di atomi, supponemmo da principio che il nostro fosse un acido non saturo, corrispondente al suberico:

$$COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH,$$

e tentammo perciò di convertirlo in quest'ultimo per idrogenazione coll'amalgama di sodio. L'esperienza ci dette però un responso negativo. Il nostro acido rimase inalterato malgrado la supposta presenza in esso di due lacune. Convenne perciò ricorrere ad altro trattamento. La soluzione acetica anidra di acido jodidrico, satura a 0^0, dà per riscaldamento a 150^0 un prodotto di addizione (si poteva, come si vede poi, impiegare ugualmente bene anche l'acido bromidrico), che ridotto in seguito con amalgama di sodio si converte in un acido della formola

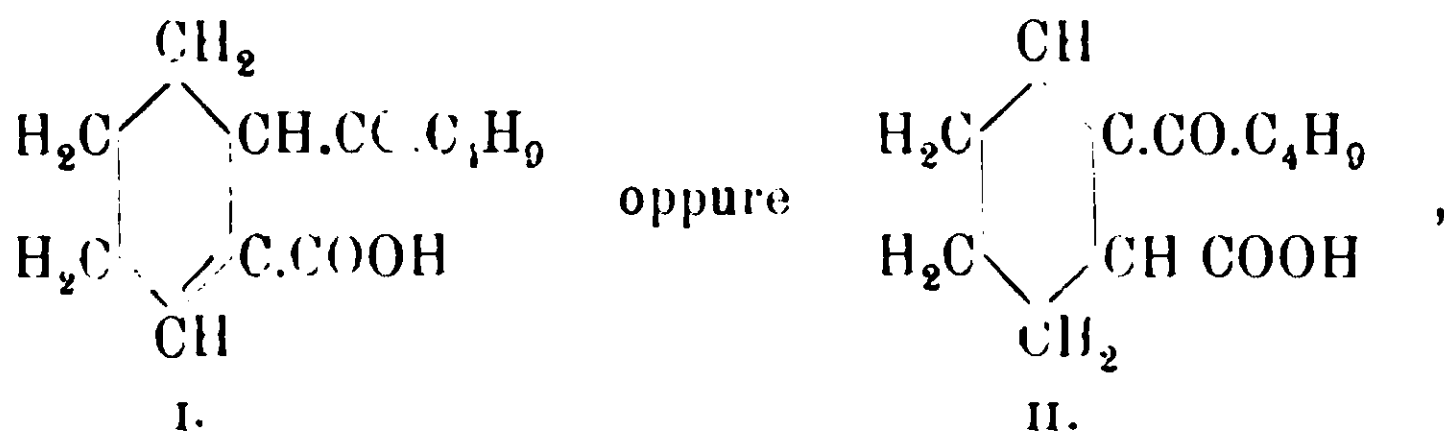
$$COOH . C_6H_{10} . COOH = C_8H_{12}O_4 \; .$$

Ora questo composto non agisce più in soluzione alcalina sul camaleonte, sebbene contenga *soltanto due* atomi di idrogeno di più del primitivo $C_8H_{10}O_4$. Questo fatto non è compatibile colla esistenza di una catena aperta nel radicale " C_6H_{10} " perchè in quest'ultimo caso esso dovrebbe contenere un legame doppio attaccabile dal camaleonte. L'acido $C_8H_{12}O_4$ doveva essere saturo e però costituito in forma ciclica. Dopo ciò non ci fu difficile sco-

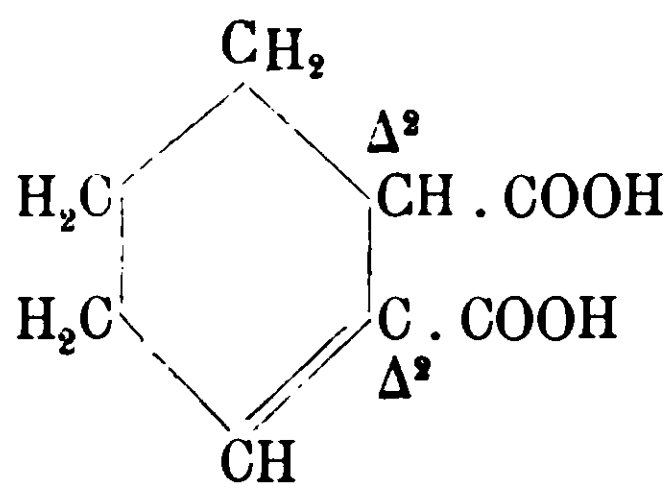
prire la sua vera natura: esso è identico all' acido *esaidroftalico fumaroide* di Baeyer. L'identità venne confermata dal diretto confronto di un campione del nostro prodotto con un campione dell'acido preparato da questo illustre autore, che egli con grande cortesia volle favorirci.

Stabilita la costituzione dell' acido $C_8H_{12}O_4$, fu cosa agevole riconoscere in quello contenente due idrogeni di meno, ottenuto direttamente dalla ossima sedanonica, l'*acido* Δ^2*-tetraidroftalico*, preparato pure dallo stesso Baeyer. Noi avevamo da principio trovato il punto di fusione 207°, ma poi, riscaldando rapidamente, si vide che, in corrispondenza alla indicazione di Baeyer, il punto di fusione può essere portato a 217°; l'anidride ha poi tutte le proprietà di quella derivante dall'*acido* Δ^2*-tetraidroftalico.*

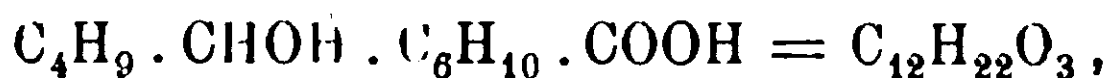
Questi fatti, sebbene di fondamentale importanza per il problema che noi avevamo a risolvere, non sono tuttavia sufficienti ad esaurirlo completamente. Non si può senz'altro ammettere che l'anello cicloesenico dell' acido Δ^2-tetraidroftalico sia contenuto nell' acido sedanonico, perchè non sono rari gli esempii (¹) di trasformazioni di composti non saturi a catena aperta in derivati del cicloesano per azione dell'acido solforico. In altri termini l'acido sedanonico avrebbe potuto contenere una catena normale non satura di sei atomi di carbonio, che, nel trattamento della sua ossima coll'acido solforico, si sarebbe trasformata in anello esatomico. Le ulteriori esperienze però hanno dimostrato che questa possibilità è da escludersi. All'acido spetta pertanto una delle due seguenti formole:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & CH.CO.C_4H_9 \\
H_2C & & C.COOH \\
 & CH & \\
 & \text{I.} &
\end{array}
\quad \text{oppure} \quad
\begin{array}{ccc}
 & CH & \\
H_2C & & C.CO.C_4H_9 \\
H_2C & & CH\ COOH \\
 & CH_2 & \\
 & \text{II.} &
\end{array}
,
$$

perchè anche la posizione del doppio legame, che corrisponde a

(¹) Vedi F. Tiemann, " Sulla trasformazione dei corpi della serie del geraniale nei corrispondenti composti ciclici ". Berichte 26, pag. 2725.

quella dell' acido Δ^2-tetraidroftalico, ha potuto essere determinata sperimentalmente

Acido Δ^2-tetraidroftalico

Anzitutto diremo che l' acido sedanonico anche se scaldato in tubo con acido solforico diluito viene modificato, mentre, come s'è detto, questo reattivo determina con la massima facilità la trasformazione ciclica di quelle sostanze, che sono suscettibili in tale metamorfosi. Inoltre poi per riduzione con alcool e sodio l' acido sedanonico si converte in un *acido ossidrilico saturo*, che non ha più azione sul camaleonte, assumendo soltanto *quattro* atomi di idrogeno; l'acido sedanonico non può contenere perciò che *un solo* doppio legame, se non si vuol fare la inverosimile ipotesi, che anche per idrogenazione in ambiente alcalino sia avvenuta la metamorfosi ciclica. Di questo nuovo acido, a cui spetta la formola

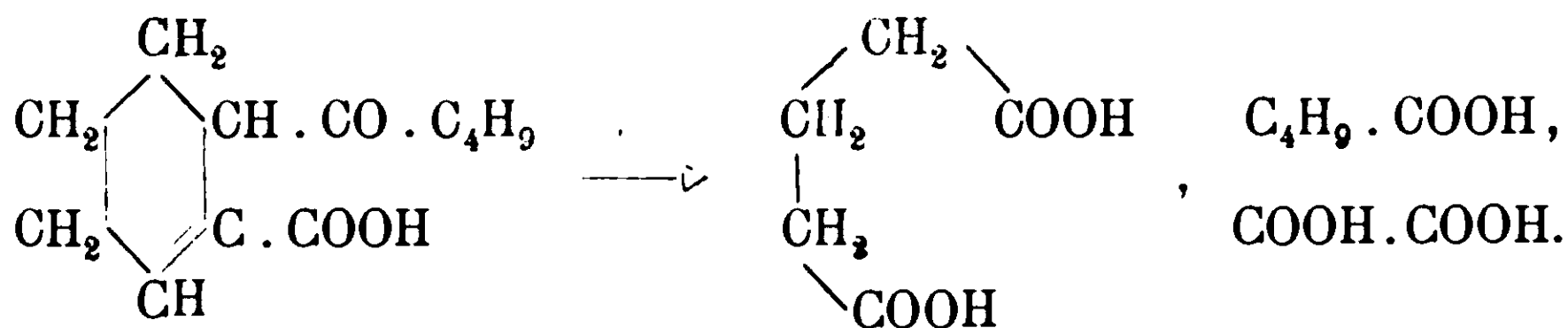
$$C_4H_9 \, . \, CHOH \, . \, C_6H_{10} \, . \, COOH = C_{12}H_{22}O_3 \, ,$$

diremo più avanti.

La posizione del doppio legame nell' acido sedanonico è determinata dal modo in cui esso si scinde per ossidazione col camaleonte. Operando a freddo con la soluzione al 2 per cento sull'acido sciolto in carbonato sodico si ottengono in quantità equimolecolari i seguenti prodotti : *Acido valerianico normale, acido glutarico normale* ed *acido ossalico.* Questa scissione sta in accordo con entrambe le suesposte formolo, ma parla segnatamente in favore della prima:

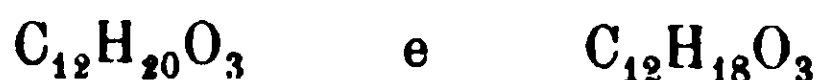
CH₂
CH₂ — CH . CO . C₄H₉
CH₂ — C . COOH
CH

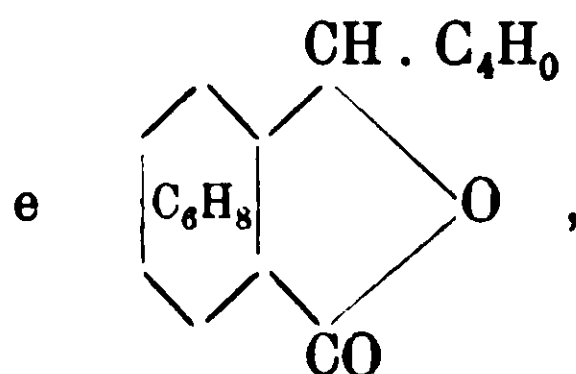
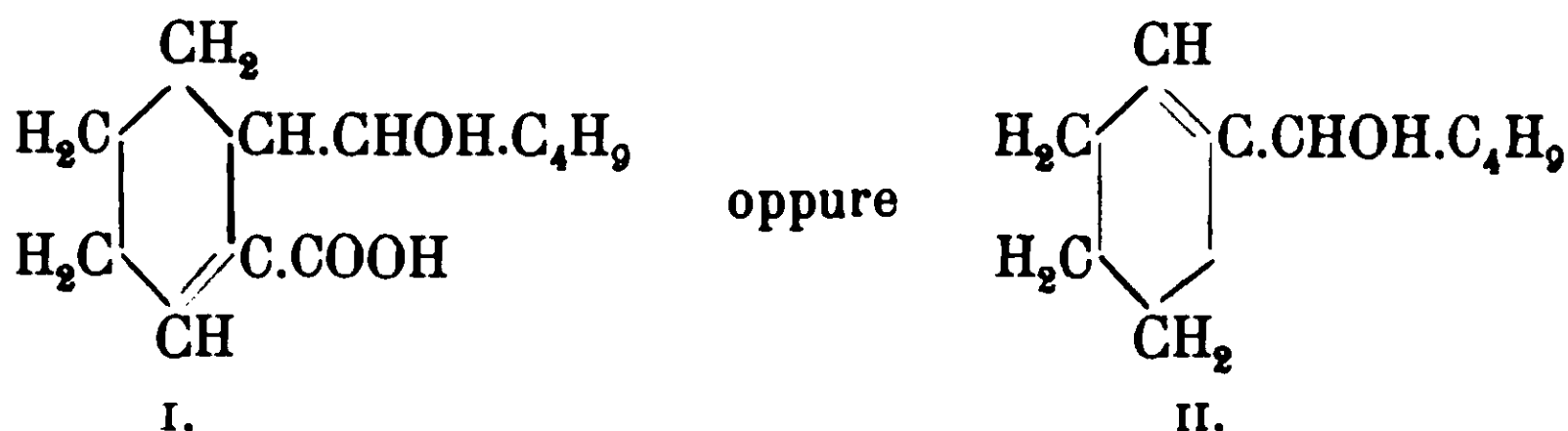
⟶

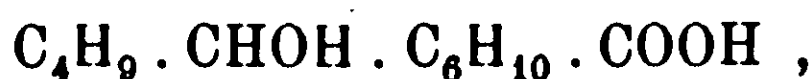
CH₂
CH₂ COOH
CH₂
COOH

, $C_4H_9 \, . \, COOH$,
$COOH \, . \, COOH$.

L'acido sedanonico sarebbe perciò da chiamarsi: *orto-valeril-Δ^2-tetraidrobenzoico.*

Comparando le formole dell'acido sedanolico e sedanonico:

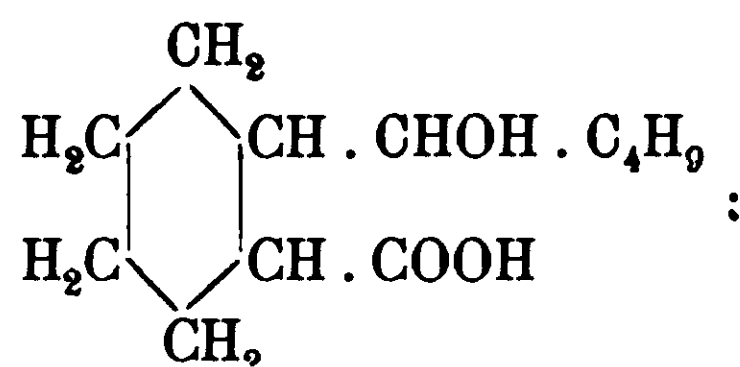
$$C_{12}H_{20}O_3 \quad \text{e} \quad C_{12}H_{18}O_3$$

sorge spontanea l'idea che essi stieno l'uno all'altro nel rapporto di un acido chetonico col corrispondente ossiacido a funzione alcoolica, e perciò fino dal principio della nostra ricerca noi abbiamo supposto che all' *acido sedanolico* ed alla *sedanolide* si dovessero attribuire le seguenti formole:

```
        CH2                                     CH
      /    \                                  //  \
  H2C        CH.CHOH.C4H9                 H2C       C.CHOH.C4H9
    |        |                  oppure      |       |
  H2C        C.COOH                       H2C       
      \    //                                 \    /
        CH                                      CH2
        I.                                      II.

                        CH . C4H0
                      /\  /     \
              e      |C6H8|       O   ,
                      \/  \     /
                          CO
```

secondo le quali la sedanolide non sarebbe altro che una *butilftalide tetraidrogenata.* Tali relazioni non parvero però da principio venire confermate dall' esperienza. L' acido sedanonico non viene attaccato dall'amalgama di sodio, a freddo ed a caldo dà un acido, che ha la composizione del sedanolico, ma che è diverso da quest'ultimo. Risultati assai più concludenti ci dettero invece le esperienze dirette ad ottenere dall'acido sedanolico un prodotto identico a quello proveniente dal sedanonico. Noi abbiamo menzionato più sopra un acido a funzione alcoolica, saturo, della formola

$$C_4H_9 \, . \, CHOH \, . \, C_6H_{10} \, . \, COOH \; ,$$

che si ottiene dall'acido sedanonico per azione dell'alcool e sodio.

Se la relazione da noi presuota corrispondeva ai fatti, l'acido sedanolico doveva dare per idrogenazione lo stesso prodotto $C_{12}H_{22}O_3$. E così avvenne realmente. L' acido sedanolico non viene alterato dall' amalgama di sodio, ma dà, per riduzione con sodio in soluzione alcoolica, addizionando una sola molecola d'idrogeno un ossiacido identico a quello proveniente dal sedanonico.

Questo interessante composto, che è il più bel prodotto di tutta la serie, non può avere altra costituzione che la seguente:

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH\,.\,CHOH\,.\,C_4H_9 \\ \;\;| \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH\,.\,COOH \\ \quad CH_2 \end{array} :$$

esso è l'acido *orto-ossiamilesaidrobenzoico* oppure, secondo la nuova nomenclatura, 2^1-*pentilolcicloesanmetiloico*. Esso si presenta in forma di aghi lunghi finissimi, fusibili a 131^0, che raccolti alla pompa costituiscono una specie di leggerissimo feltro. Il suo punto di fusione è alle volte molto più basso. Alcuni preparati, sebbene alla analisi si dimostrassero puri, fondevano anche a $119-120^0$ e perfino a $113-114^0$. Esso è molto più stabile dell'acido sedanolico, tuttavia se lo si bolle con acqua, in cui difficilmente si va sciogliendo, una parte dell' acido si trasforma in anidride, un olio che ha l' odore spiccato del sedano, quasi identico a quello della sedanolide. L'anidride, esaidrobutilftalide, si prepara facilmente trattando l'acido con cloruro di acetile.

Queste esperienze provano in modo sicuro che gli acidi sedanonico e sedanolico sono sostanze affini, ma non sono sufficienti a determinare la costituzione di quest' ultimo. Segnatamente rimane ancora incerta la posizione del doppio legame, che si colma nella idrogenazione con alcool e sodio

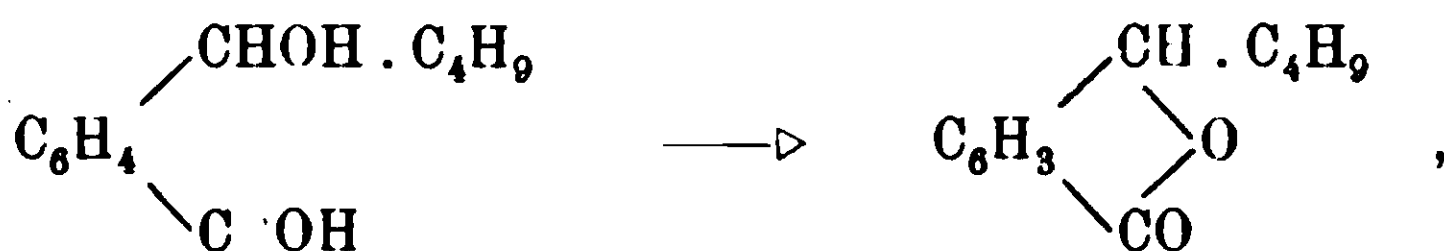
A risolvere questa parte del problema servì assai bene l' ossidazione dell'acido sedanolico col camaleonte. Operando a 0^0 e col permanganato al 2 per cento avvengono contemporaneamente due processi, per cui la reazione acquista un singolare interesse. La parte maggiore dell'acido non viene scissa, come nel caso dell'acido

sedanonico, ma l' ossidante si limita a togliere quattro atomi di idrogeno all'anello cicloesenico, trasformando il prodotto primitivo in un composto aromatico :

$$C_6H_8\begin{cases} CHOH \,.\, C_4H_9 \\ COOH \end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} CHOH \,.\, C_4H_9 \\ COOH \end{cases} .$$

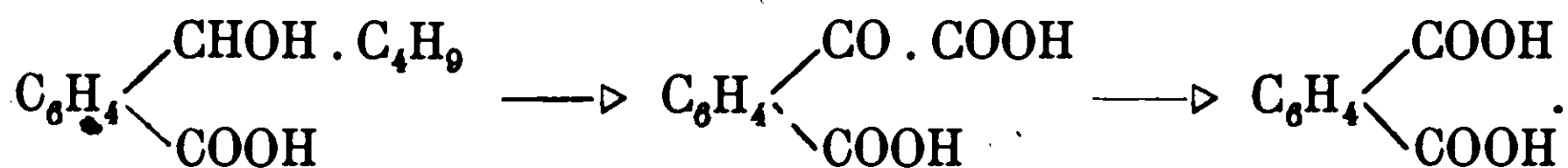
Ma a canto questo processo di delicata ossidazione si compie, sopra una più piccola parte della sostanza, una profonda scissione della molecola in una serie di acidi alifatici.

Il composto aromatico è l' acido *orto-ossiamilbenzoico* ossia 2^1-*pentilolfenmetiloico*, che si converte colla massima facilità nella sua anidride, la *butilftalide* :

$$C_6H_4\begin{cases} CHOH \,.\, C_4H_9 \\ C\,OH \end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases} CH \,.\, C_4H_9 \\ \quad \rangle O \\ CO \end{cases} ,$$

la quale ha pure un odore quasi identico a quello della sedanolide, sebbene esso tenda un po' più al dolciastro. Se si pone mente, che ossidando l'acido sedanolico si ottiene un prodotto che ha proprietà quasi identiche a quello primitivo, si comprende subito la importanza della reazione che ci ha permesso di avvertire tosto il mutamento avvenuto. L'acido aromatico si distingue subito dal sedanolico per la resistenza al camaleonte. Soltanto chi ha avuto occasione di riconoscere e separare acidi organici di diversa saturazione, può pienamente apprezzare l' importanza di questa così semplice e così elegante prova del Baeyer.

L'acido o-ossiamilbenzoico si presenta in aghetti riuniti in piccoli mammelloni, che fondono a 71-72°. Esso si trasforma ancor più facilmente dell'acido sedanolico nella sua anidride. Questa, la butilftalide, è un liquido oleoso, che a 15 mm. bolle a 177-178° e che ha, come si è detto, un odore un po' dolciastro, quasi identico a quello della sedanolide. Sebbene a freddo non venga attaccato dal permanganato, l' acido o-ossiamilbenzoico viene ossidato lentamente a caldo. Riscaldando a b. m. si compie facilmente la

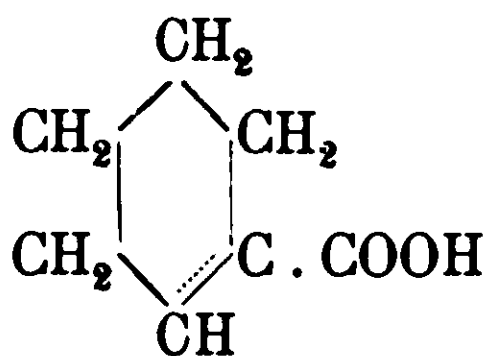
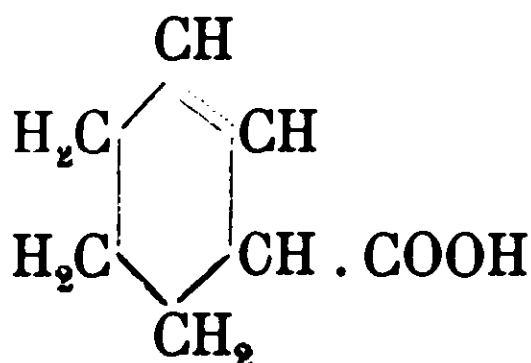
ossidazione che dà, assieme ad acido acetico e formico, gli acidi aromatici: *fenilgliossilcarbonico* e *ftalico:*

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHOH\,.\,C_4H_9\\ \diagdown COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\,.\,COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

Questa reazione serve per così dire di complemento all'altra, la scissione della sedanonossima, che conduce all'acido tetraidroftalico, e l'una e l'altra provano che l'acido sedanonico ed il sedanolico sono derivati ortobisostituiti di un benzolo idrogenato.

I prodotti di natura alifatica, che si ottengono assieme all'acido o–ossiamilbenzoico, ora menzionato, nella ossidazione a freddo dell'acido sedanolico col camaleonte, presentano nel loro studio delle difficoltà, causate dalla presenza di un prodotto siropposo, che inceppa singolarmente la separazione dei singoli acidi. Pure ci fu possibile riconoscere fra i prodotti della ossidazione gli acidi: *valerianico normale*, *glutarico*, *succinico* ed *ossalico.*

La formazione di queste sostanze si accorda, come si vede subito; con entrambe le formole che noi fino da principio avevamo attribuito all'acido sedanolico (vedi sopra). Tuttavia crediamo che questa volta la seconda formola meriti la preferenza e ciò in seguito al singolare comportamento dell'acido sedanolico, che, nella ossidazione, si trasforma in gran parte nel corrispondente acido disidrogenato aromatico, mentre l'acido sedanolico subisce integralmente la scissione. Per intendere le ragioni che ci hanno indotto a ritenere più probabile la seconda formola (vedi sopra), è necessario ricordare che gli acidi tetraidrobenzoici, hanno, a seconda della posizione del doppio legame, un contegno assai diverso: mentre l'acido Δ^1–tetraidrobenzoico non è alterabile all'aria e col permanganato si scinde al doppio legame, appunto come fa l'acido sedanonico, l'acido Δ^2–tetraidrobenzoico perde colla massima facilità i suoi atomi d'idrogeno per ossidazione (anche all'aria) e si converte in acido benzoico ([1]).

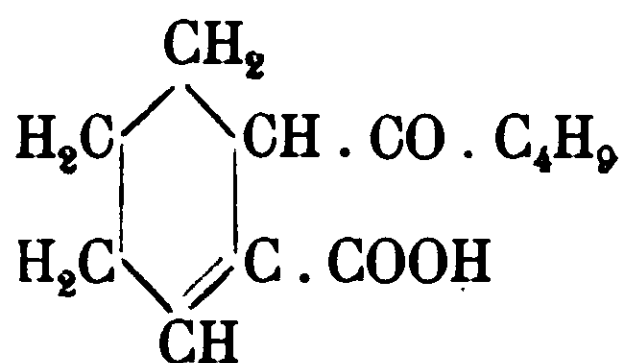
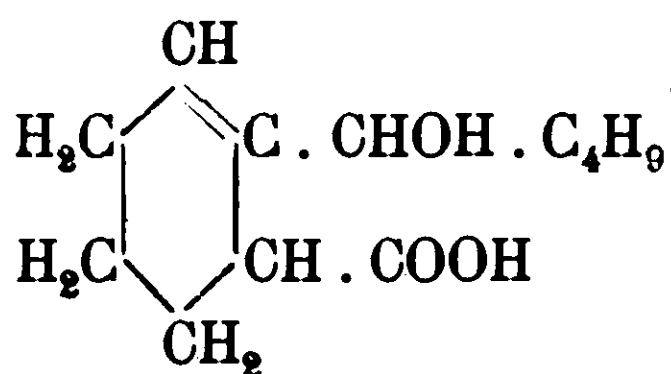
CH₂ / CH₂ CH₂ / CH₂ C . COOH / CH	CH / H₂C CH / H₂C CH . COOH / CH₂

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & C\,.\,COOH \\ & CH & \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} & CH & \\ H_2C & & CH \\ H_2C & & CH\,.\,COOH \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

Acido Δ^1-tetraidrobenzoico — Acido Δ^2 (o Δ^5)-tetraidrobenzoico.

(1) Vedi Ascan, Liebig's Annalen der Chemie, vol. CCLXXI, pag. 272 e 245.

Si potrebbe quindi ammettere che anche nel nostro caso il diverso contegno degli acidi sedanonico e sedanolico dipenda dalla diversa posizione della lacuna, e che questa sia la ragione per cui il primo non dà per ossidazione l'acido valerilbenzoico, mentre il secondo si trasforma in gran parte nell'ossiamilbenzoico.

Senza volere considerare definitivamente risoluta la questione, riteniamo le due seguenti formole come quelle che meglio si accordano coi fatti finora noti :

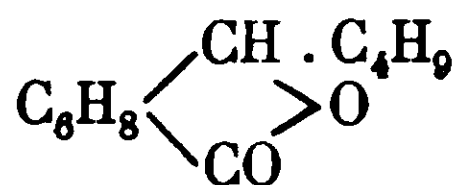
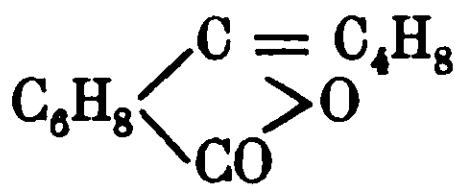
```
        CH2                              CH
      /     \                          /    \\
  H2C         CH . CO . C4H9       H2C        C . CHOH . C4H9
   |          |                     |         |
  H2C         C . COOH             H2C        CH . COOH
      \     //                         \    /
        CH                               CH2
```

Acido sedanonico — Acido sedanolico.

Il primo sarebbe dunque, come si è già detto, l'*acido o-valeril-Δ^1-tetraidrobenzoico* ed il secondo l' *acido o-ossiamil-Δ^5-tetraidrobenzoico.*

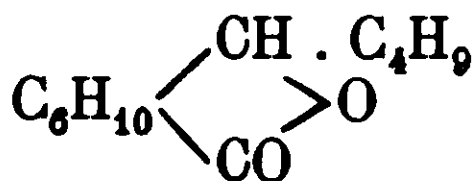
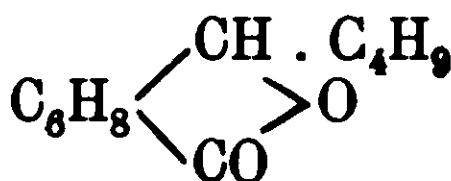
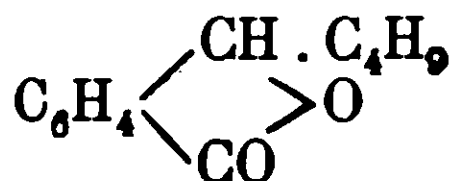
Noi abbiamo accennato fino da principio della presente Nota al fatto singolare, che l' acido sedanonico non può essere contenuto come tale nella essenza di sedano, perchè non lo si può estrarre da questa coi carbonati alcalini. Esso si forma soltanto per ebollizione cogli alcali caustici. Siccome poi noi non abbiamo rinvenuto nessun composto di natura alcoolica fra i prodotti di saponificazione dell' essenza e siccome inoltre il processo in cui si ottiene l'acido sedanonico non corrisponde, pel modo in cui si compie, alla saponificazione di un etere composto, ci sembra verisimile ammettere, che anche l'acido sedanonico si trovi nella essenza in forma anidridica. È noto che gli acidi chetonici possono dare per disidratazione delle anidridi ed il contegno dell'acido sedanonico coll'acido solforico concentrato e massime col cloruro d'acetile, ricorda assai da vicino quello dell'acido levulinico. Si ottiene un'anidride, che ha anch'essa l'odore della essenza di sedano.

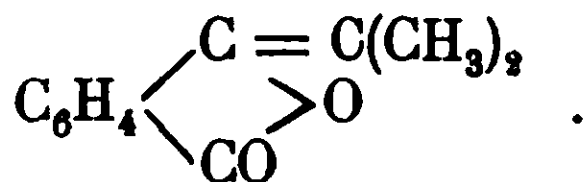
Scaldando a 100° l' acido sedanonico col cloruro di acetile si forma un olio insolubile nei carbonati alcalini, che, per distillazione, si scinde in acido acetico ed in un liquido oleoso, di un odore simile a quello della sedanolide. Questo prodotto dà per saponificazione cogli alcali caustici l'acido sedanonico.

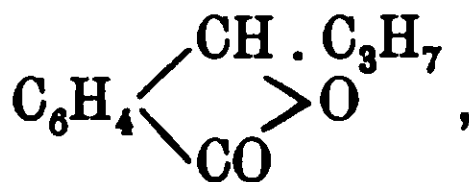
Noi crediamo perciò che i principii aromatici dell'essenza di sedano sieno la sedanolide (tetraidrobutilftalide) ed un'anidride dell'acido sedanonico, che potrebbe avere per es. la seguente costituzione :

$$C_6H_8\begin{cases} CH \,.\, C_4H_9 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} \qquad\qquad C_6H_8\begin{cases} C = C_4H_8 \\ \quad > O \\ CO \end{cases}$$

sedanolide . anidride dell'acido sedanonico.

Dalla presente ricerca risulta dunque che l'odore di sedano non è peculiare di una sola sostanza, ma che molti dei composti, dei quali ci siamo occupati, lo possiedono in vario grado. Va notata in special modo, la seguente serie, i di cui termini, indipendentemente dal grado di saturazione dell'anello esatomico fondamentale, hanno tutti pronunciatissimo l'odore del sedano :

$$C_6H_{10}\begin{cases} CH \,.\, C_4H_9 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} \qquad C_6H_8\begin{cases} CH \,.\, C_4H_9 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} CH \,.\, C_4H_9 \\ \quad > O \\ CO \end{cases}$$

esaidrebutilftalide tetraidrobutilftalide butilftalide.

Questo interessante fatto fece nascere in noi il desiderio d'imparare a conoscere per propria esperienza qualche derivato noto della ftalide, ed a questo scopo abbiamo preparato l'*isopropilidenftalide* di Roser [1]

$$C_6H_4\begin{cases} C = C(CH_3)_2 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} .$$

L'isopropilidenftalide stessa e massime il suo prodotto di idrogenazione, a cui spetta probabilmente la formola

$$C_6H_4\begin{cases} CH \,.\, C_3H_7 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} ,$$

possiedono realmente un odore, che ricorda quello dell'essenza di sedano.

Lo studio ulteriore di questi corpi e di altri derivati della ftalide non sarà perciò privo di interesse.

Bologna, giugno 1897.

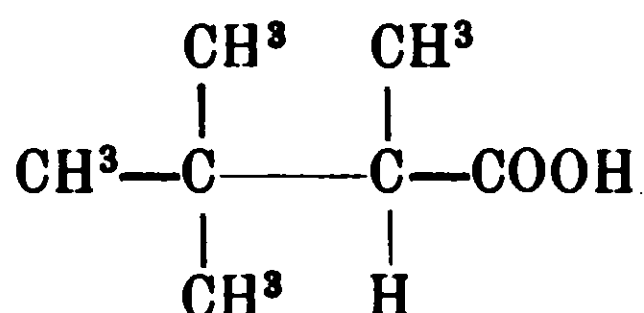
[1] Berichte, voi. XVII, pag. 2776.

Sopra alcuni derivati della pinacolina;

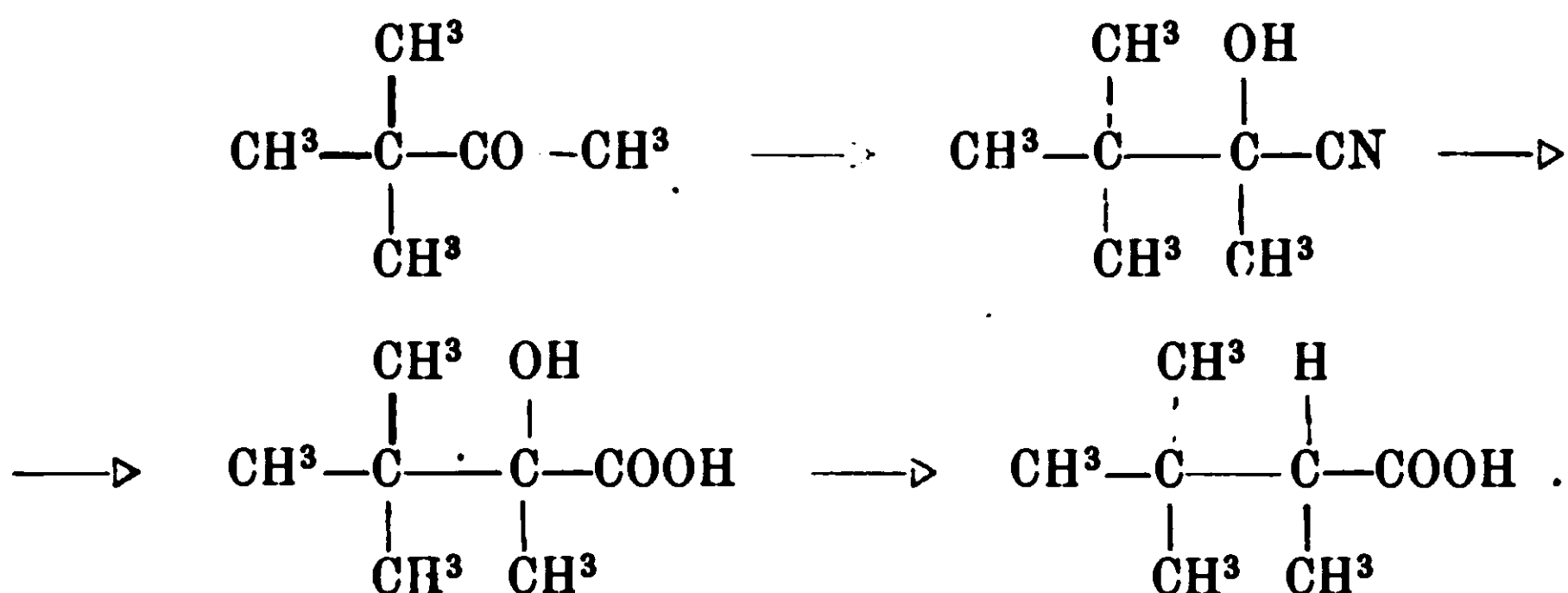
nota di E. CARLINFANTI.

(*Giunta il 17 luglio 1897*).

In seguito agli studii sui prodotti di ossidazione dell'acido canforico, che si stanno eseguendo in questo laboratorio, si era reso necessario il confronto fra un acido $C^7H^{14}O^2$, che si era ottenuto dall'acido lattonico $C^8H^{12}O^4$ (1) e l'acido 1-metil, 2-dimetilbutanoico

$$\begin{array}{ccccc} & CH^3 & & CH^3 & \\ & | & & | & \\ CH^3- & C & - & C & -COOH \\ & | & & | & \\ & CH^3 & & H & \end{array}$$

Si poteva supporre di ottenere l'acido di questa costituzione partendo dalla pinacolina, combinandola coll'acido cianidrico, idratando la cianidrina corrispondente e riducendo con acido jodidrico l'ossiacido avuto per idratazione, secondo il seguente schema :

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{cc} & CH^3 \\ & | \\ CH^3- & C-CO-CH^3 \\ & | \\ & CH^3 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{ccccc} & CH^3 & & OH & \\ & | & & | & \\ CH^3- & C & - & C & -CN \\ & | & & | & \\ & CH^3 & & CH^3 & \end{array} \longrightarrow \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{ccccc} & CH^3 & & OH & \\ & | & & | & \\ CH^3- & C & - & C & -COOH \\ & | & & | & \\ & CH^3 & & CH^3 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccccc} & CH^3 & & H & \\ & | & & | & \\ CH^3- & C & - & C & -COOH \\ & | & & | & \\ & CH^3 & & CH^3 & \end{array} .$$

Perciò dietro invito del Prof. Balbiano ho studiato l'azione dell' acido cianidrico sulla pinacolina, e quantunque non sia riuscito alla risoluzione del problema, ritengo non privo d'interesse, per la storia di questo composto, di pubblicare i risultati ottenuti.

(1) Berl. Berich. 27, pag. 1506.

Azione dell'acido cianidrico sulla pinacolina.

Si mescolano insieme nei rapporti molecolari quantità di pinacolina e di cianuro di potassio in una boccia a tappo smerigliato, ed in questa, tenuta a 0°, si fa cadere goccia a goccia per mezzo di un imbuto a rubinetto la quantità teorica di acido cloridrico concentrato agitando continuamente la miscela fino a completa reazione. Si sottopone la miscela all' agitazione continua per 24 ore a mezzo di una turbina alla temperatura ambiente, si lascia quindi a sè per un complesso di 64 ore. Si tratta la miscela con acqua fino a sciogliere tutto il cloruro di potassio, e si separa poi per mezzo di un imbuto a rubinetto la soluzione acquosa dallo strato oleoso formatosi; si lava questo con una soluzione diluitissima di potassa fino a reazione alcalina, indi con acqua, si secca con cloruro di calcio, e dopo filtrato si distilla frazionatamente.

Si raccoglie a parte la porzione che distilla sotto 120°, la porzione bollente a temperetura superiore si versa in una capsula, dove col raffreddamento la cianidrina si rappiglia in una massa cristallina, che dopo bene asciugata fra carta bibula si conserva, per la sua volatilità, in recipiente chiuso.

In una preparazione in cui si adoperarono gr. 29 di pinacolina, 19 gr. di cianuro di potassio e cc. 29 di acido cloridrico [1], si ebbe il seguente risultato :

Il liquido separato dalla soluzione del sale potassico e dissecato con cloruro di calcio, sottoposto alla distillazione frazionata ha dato:

porzione bollente da 75 a 108°	gr.	3,6
„ „ da 108 a 121°	gr.	5,5
residuo superiore a 121° che cristallizza	gr.	12,7

Le porzioni da 75 a 121° sottoposte ad una nuova rettificazione dettero una piccola quantità di prodotto bollente sotto 100°, che si combina col bromo svolgendo acido bromidrico e dando un composto bromurato che irrita gli occhi, e di cui per la piccola quantità non ho potuto determinare la composizione. La maggior parte di questa frazione era pinacolina inalterata, più una piccola quantità di cianidrina.

[1] B. 1, 182.

La depurazione della cianidrina non può farsi per cristallizzazione, perchè in parte si decompone coi solventi; ma si raggiunge lo scopo sottoponendo il prodotto greggio al prosoiugamento fra carta bibula. Così viene assorbita un po' di sostanza liquida che la imbrunisce, e si ottiene un prodotto perfettamente bianco.

All'analisi dette il seguente risultato :

Gr. 0,228 di sostanza fornirono gr. 0,5535 di CO^2 e gr. 0,2122 di H^2O.

Gr. 0,2343 di sostanza fornirono N cc. 23, P. 749 mm. t. 19°.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^7H^{13}ON$
C	66,20	66,14
H	10,33	10,23
N	11,07	11,07

Determinazione del peso molecolare P. M. = 127.

Metodo crioscopico — Solvente, benzolo.

Concentrazione	Abbass. term.	Peso molecolare
0,5462	0°,20	133,8
1,3783	0°,46	146,7

È sostanza bianca cristallina, di aspetto perlaceo, di odore cianidrico, volatile a temperatura ordinaria, fonde, quando è bene asciugata fra carta, tra gli 82-87°; non si scioglie nell'acqua fredda, nella bollente invece si decompone e volatilizza, solubilissima in alcool ed in etere, dalle quali soluzioni volatilizza insieme al solvente.

Si è tentata la idratazione della cianidrina con una soluzione acquosa di potassa. A 2 gr. di cianidrina furono aggiunti cc. 25 di una soluzione acquosa di potassa (9,0 $^0/_0$) lasciando reagire alla ebollizione in apparecchio a ricadere per più giorni, fino a che non si svolga più ammoniaca ; si formò fino dal primo momento uno strato oleoso, col quale separato, si preparò il semicarbazone, seguendo le norme che appresso descriverò ; e per i caratteri fisici e per il suo punto di fusione 157° si potè caratterizzare questo

prodotto ottenuto, identico al derivato che, come termine di confronto, si preparò direttamente dalla pinacolina pura.

Azione della semicarbazide sopra la pinacolina.

Ad un dato peso di pinacolina si mescolano quantità proporzionali ai pesi molecolari di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico in soluzione acquosa, e si aggiunge tanto alcool da ottenere una completa soluzione; si lascia quindi a sè per molte ore avendo l'avvertenza di rimescolare spesso, oppure meglio si riscalda alla ebollizione in apparecchio a ricadere per 4 o 5 ore; dopo raffreddamento il liquido si rappiglia in una massa cristallina formata da aghi raggiati bianchi di splendore madreperlaceo, che raccolti sul filtro, lavati ed asciugati sull'acido solforico dettero all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0,1444 di sostanza fornirono N cc. 34,1, P. 759,5 mm., t. 23°.

Da cui si ricava per cento :

	trovato	calcolato por $C^7H^{15}ON^3$
N	26,46	26,75

Questa sostanza poco solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente dalla quale col raffreddamento cristallizza, solubile nell'alcool, solubilissima nell'etere, fonde a 157°.

Azione della fenilidrazina e della p-bromofenilidrazina.

Si tentò pure la preparazione del fenilidrazone e del p-bromofenilidrazone; in una bevuta vennero lasciati a contatto fuori della luce diretta per varii giorni (da 1 a 7) miscele nei rapporti molecolari di pinacolina e fenilidrazina o p-bromofenilidrazina in soluzione con etere anidro. Tutte queste prove separarono goccioline di acqua, ciascuna miscela liberata coll'acido cloridrico diluito dalla piccolissima quantità di fenilidrazina o p-bromofenilidrazina che non ha preso parte alla reazione, lasciarono un soluto etereo, che evaporato spontaneamente dette per residuo un prodotto di combinazione siropposo, che presto all'aria resinificava, e del quale non mi fu possibile un esame accurato ed esatto in tutti e due i casi.

Dimostrato come l'azione della potassa sulla cianidrina ripristinasse la pinacolina inalterata, si tentò di effettuarne l'idratazione per mezzo dell'acido cloridrico gassoso. Una soluzione alcoolica di cianidrina (gr. 3 in 10 cc. di alcool a 95⁰) riscaldata a b. m. si fa attraversare da una corrente di acido cloridrico secco fino a rifiuto, lasciando poi raffreddare la soluzione in corrente del gas; dopo riposo di 12 ore, si tratta il liquido alcoolico con acqua, si separa una sostanza oleosa che raccolta e distillata, dà una porzione bollente tra 80–120⁰, e lascia un piccolo residuo, che cristallizza per raffreddamento (cianidrina inalterata).

Della porzione bollente tra 80–120⁰ se ne preparò il semicarbazone, che per i caratteri fisici e per il punto di fusione 157⁰, fu riscontrato del tutto uguale al prodotto ottenuto direttamente colio stesso trattamento dalla pinacolina pura; resta dimostrato quindi, che per l'azione dell'acido cloridrico gassoso sulla ciauidrina si ha lo stesso risultato, che si è ottenuto per l'azione della potassa.

Si volle esperimentare ancora l'azione dell' acido solforico sulla cianidrina; perciò in tubo chiuso furono messi a reagire gr. 2 di cianadrina disciolti in 10 cc. di alcool a 90⁰, con 1 cc. di acido solforico concentrato, prima lasciati a sè per 24 ore, di poi riscaldati a 85⁰ per otto ore, dopo raffreddamento non si notò nessun cambiamento nel liquido, nè alcuna pressione interna all' apertura del tubo; il liquido poi versato in un imbuto a rubinetto e trattato con acqua fino ad intorbidamento lasciò separare una sostanza oleosa, che raccolta e fatta reagire colla semicarbazide, formò lo stesso composto che si ha dalla pinacolina pura per lo stesso trattamento; infatti tale composto all'analisi ha dato i risultati seguenti:
Gr. 0,0942 di sostanza fornirono N cc. 26,5, P. 739,5 mm., t. 18⁰.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^7H^{15}ON^3$
N	26,93	26,75

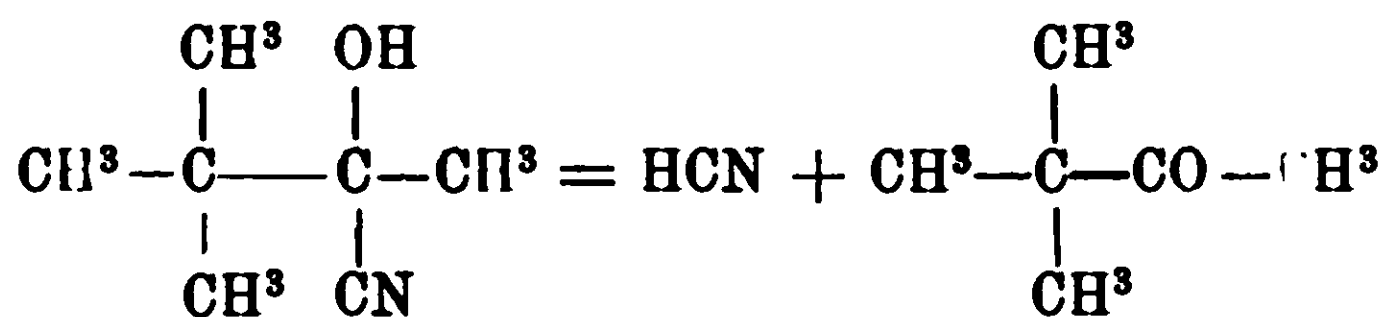
Punto di fusione 157⁰.

Si tentò ancora l'azione dell'acqua ossigenata sopra la cianidrina [1]; e perciò si mescolarono in recipiente smerigliato gr. 1,5 di

[1] Radziszewski, Berichte deuts. chemis. Gesell. 1885, p. 855.

cianidrina con acqua ossigenata (2,75 %) cc. 30 e gocce 5 di soluzione diluita di potassa; dopo viva e ripetuta agitazione, lasciato in riposo per 12 ore, si separò un liquido oleoso, dal quale si preparò il semicarbazone, ohe dal punto di fusione 157° e dai caratteri si riscontrò uguale a quello della pinaoolina.

Concludendo l'idratazione della cianidrina della pinacolina non avviene con nessuno dei metodi ordinarii, perchè questi, come si è dimostrato, ridanno la pinacolina e l'acido cianidrico, cioè ha luogo la reazione rappresentata dalla seguente equazione:

$$CH^3-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-\underset{CN}{\overset{OH}{C}}-CH^3 = HCN + CH^3-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CO-CH^3$$

locchè farebbe dubitare, che l'acido cianidrico fosse solo molecolarmente combinato colla pinacolina, se nonchè la determinazione crioscopica del composto dimostra chiaramente essere una vera combinazione atomica.

Questo strano comportamento della cianidrina potrà forse essere spiegato dalla presenza dei tre metili attaccati allo stesso atomo di carbonio, i quali possono influire sulla reazionabilità del gruppo CN.

Roma. Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Luglio 1897.

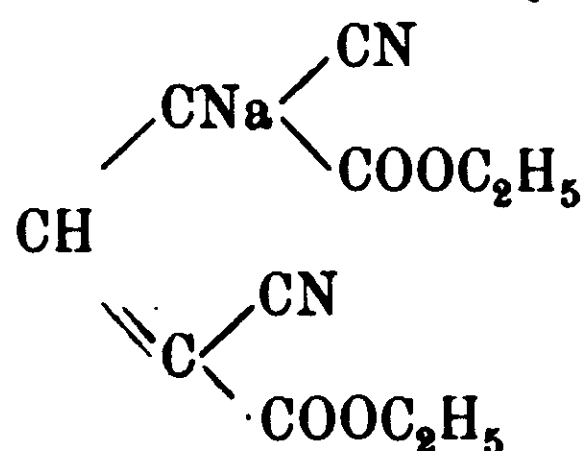
Derivati dell' acido glutaconico;

di G. ERRÈRA.

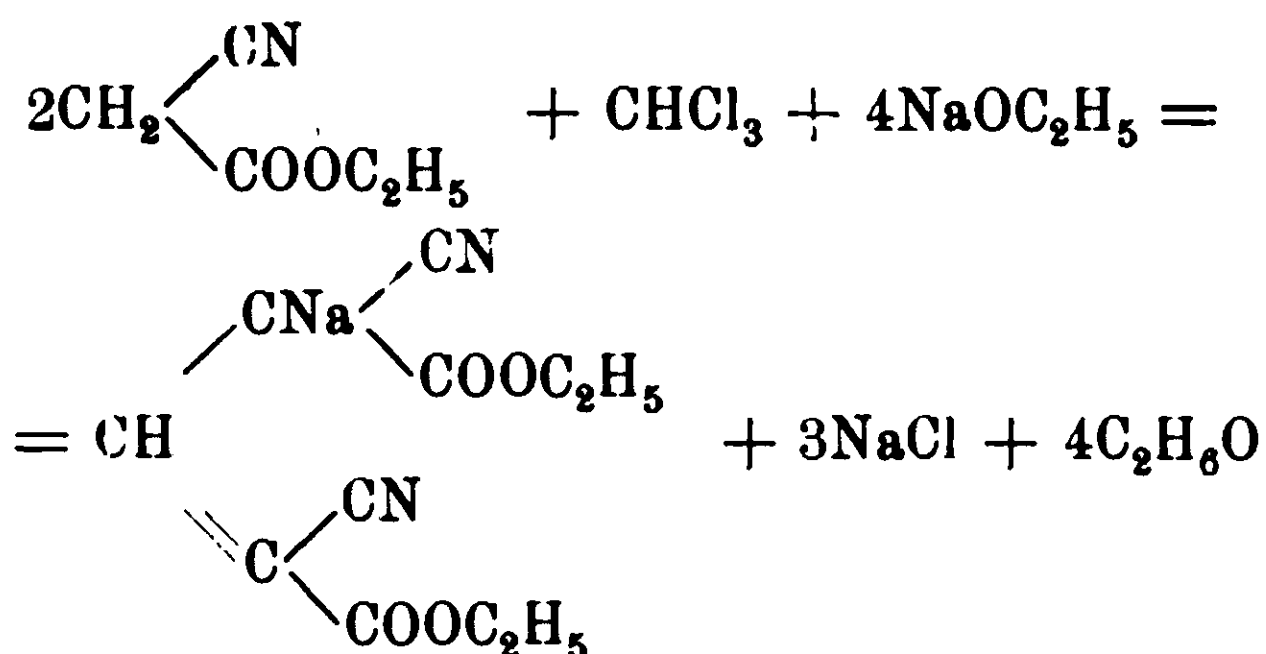
(*Giunta il 27 luglio 1897*).

Poichè nel suo comportamento chimico l' etere cianacetico offre molta analogia col malonico, era da prevedere che fatto reagire sul cloroformio in presenza di etilato sodico desse origine ad un composto simile a quello ottenuto da Conrad e Guthzeit ([1]), sottoponendo alla stessa reazione l' etere malonico. Infatti così avviene e dal nitrile che risulta si possono preparare derivati non privi di un certo interesse la cui descrizione forma l'oggetto della presente memoria.

Etere sodio-α,γ-dicianglutaconico

$$CH\begin{cases} -CNa\left\langle\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \\ =C\left\langle\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \end{cases}$$

Le proporzioni nelle quali le sostanze furono poste a reagire corrispondono alla equazione

$$2CH_2\left\langle\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + CHCl_3 + 4NaOC_2H_5 =$$

$$= CH\begin{cases} -CNa\left\langle\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \\ =C\left\langle\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \end{cases} + 3NaCl + 4C_2H_6O$$

Grammi 23 di sodio si disciolgono in 500 di alcool assoluto con-

([1]) Liebig's Ann. 222, 249.

tenuti in un ampio pallone ed al liquido raffreddato si aggiunge un miscuglio di gr. 56,5 di etere cianacetico e 30 di cloroformio. Poichè a freddo la reazione, o non avviene, o è molto lenta, si riscalda a bagno maria a ricadere, togliendo però la fiamma appena incomincia la reazione indicata da un intorbidamento improvviso del liquido che ingiallisce per entrare poi in ebollizione tumultuosa, accompagnata dal separarsi di un abbondante precipitato. Quando, dopo pochi istanti, la reazione si è calmata si fa bollire per alcuni minuti l'acqua del bagno maria, poi si aggiunge al liquido caldo un mezzo litro circa di alcool ordinario, si rimescola bene e si lascia raffreddare. Si separa alla pompa il precipitato costituito da cloruro di sodio e da altri sali formatisi in virtù di reazioni secondarie e tutti, a differenza del prodotto principale, solubilissimi nell'acqua, e il liquido alcoolico si concentra fortemente a fuoco diretto. Il residuo lascia depositare per raffreddamento una sostanza polverosa cristallina e quindi, dopo trascorso un tempo più o meno lungo, si rapprende in una massa di cristalli sottili aghiformi che sono il prodotto desiderato.

Si spreme tutto alla pompa e la massa solida liberata completamente dall'alcool si sospende in poca acqua, che discioglie facilmente le impurità, mentre lascia quasi indisciolto il resto. Dalle acque madri alcooliche primitive si può ottenere un' altra piccola quantità del prodotto, ma molto impuro, abbandonandole ad evaporazione spontanea e trattando il residuo bruno con poca acqua. Il prodotto grezzo si purifica cristallizzandolo ripetutamente ed alternativamente dall' acqua e dall' alcool, finchè esso assuma un color giallo di zolfo che non si schiarisce per ulteriori cristallizzazioni. Il rendimento varia da preparazione a preparazione senza ragione apparente, nella meglio riuscita da gr. 56,5 di etere cianacetico risultarono gr. 25 del prodotto desiderato.

L'etere sodio-α,γ-dicianglutaconico cristallizza dall'acqua, e dall' alcool in laminette molto allungate od in aghi che contengono rispettivamente alcool od acqua di cristallizzazione. Che i cristalli che si formano nell'alcool ne contengano è reso probabile dal fatto che esposti all'aria perdono rapidamente splendore e trasparenza; i cristalli depositatisi dall'acqua sono stabili a temperatura ordinaria, ma perdono acqua a temperatura più elevata, come dalle analisi seguenti.

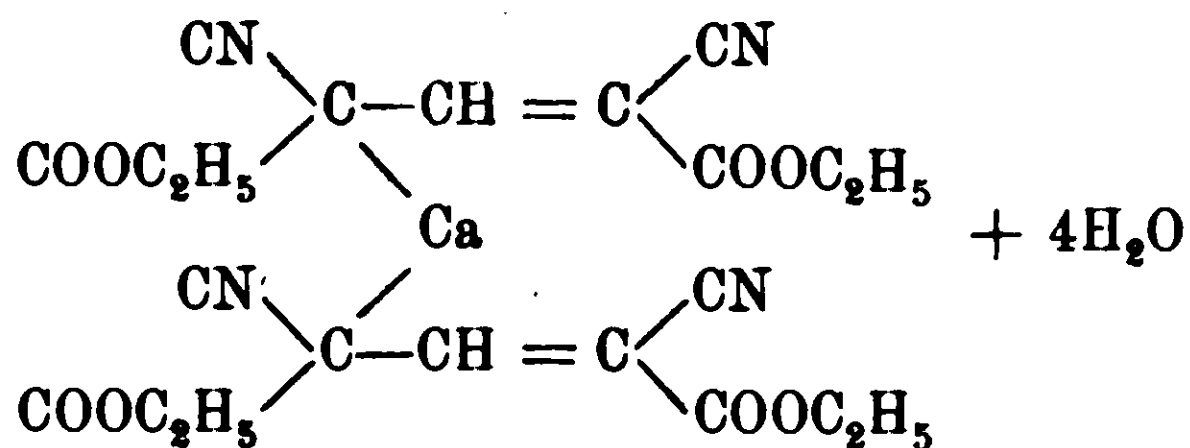
Gr. 0,6353 perdettero a 100° gr. 0,0767 di acqua.
Gr. 0,4207 diedero gr. 0,0996 di solfato di sodio.
Gr. 0,3243 diedero cmc. 26 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 762,9 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}N_2O_4Na + 2H_2O$
H_2O	12,07	12,25
Na	7,67	7,82
N	9,47	9,52

L'etere sodio-α,γ-dicianglutaconico fonde verso i 265° decomponendosi; è poco solubile tanto nell'acqua che nell'alcool freddi, molto più a caldo. Il sodio è molto fortemente legato al rimanente della molecola, poichè il composto non si altera affatto anche per lunga ebollizione con acqua. L'etere fatto bollire con idrato sodico in soluzione acquosa, anche se le quantità sono esattamente equimolecolari, si decompone profondamente senza che si riesca a prodotti isolabili; il liquido diventa fortemente bruno e si nota leggiero odore di ammoniaca e di acido cianidrico. Benchè sia un composto non saturo il permanganato di potassio nelle condizioni indicate da Baeyer [1] lo ossida con molta difficoltà; la ossidazione avviene facilmente a caldo.

Etere calcio-α,γ-dicianglutaconico. — Questo composto analogo al precedente, cristallizza dall'acqua in lunghi aghi gialli setacei e risponde alla formula :

$$\left.\begin{array}{l} (CN)(COOC_2H_5)C-CH=C(CN)(COOC_2H_5) \\ \quad \backslash \\ \quad\ Ca \\ \quad / \\ (CN)(COOC_2H_5)C-CH=C(CN)(COOC_2H_5) \end{array}\right. + 4H_2O$$

come dalle seguenti analisi :

I. gr. 0,3024 perdettero a 120° gr. 0,0369 di acqua diedero gr. 0,0697 di solfato di calcio.

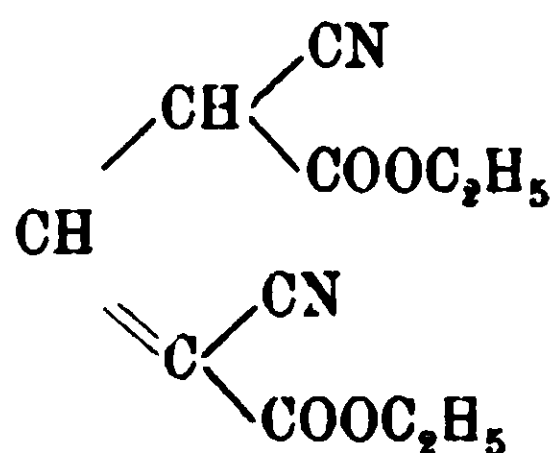
[1] Liebig's Ann. 245, 147.

II. gr. 0,2450 diedero gr. 0,0578 di solfato di calcio.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $Ca(C_{11}H_{11}N_2O_4)_2+4H_2O$
	I.	II.	
Ca	6,78	6,94	6,87
H_2O	12,20	—	12,37

Etere α,γ-dicianglutaconico

```
           ,CN
      ,CH<
     /     \COOC2H5
  CH
     \\   ,CN
       C<
          \COOC2H5
```

Se ad una soluzione acquosa calda del composto sodico dianzi descritto si aggiunge acido cloridrico in eccesso, si nota un intorbidamento come se si separasse un olio, seguito immediatamente dalla formazione di una sostanza granulosa di color giallo carico; ad evitare una azione ulteriore è bene raffreddare subito dopo aver acidificato. La sostanza solida si spreme alla pompa, si lava con acqua nella quale è pochissimo solubile, si asciuga all'aria e si cristallizza dall'alcool.

Bisogna però notare la circostanza importante che il prodotto greggio si discioglie molto facilmente nell'alcool caldo e se ne separa per raffreddamento in aghetti splendenti color giallo d'oro, però, sia che si tenga in ebollizione per qualche tempo la soluzione alcoolica primitiva, sia che si tenti di ricristallizzare i cristalli già ottenuti, essi si trasformano in una sostanza bianca quasi insolubile tanto nell'alcool freddo che nel caldo. Se quindi si vuole ottenere la sostanza gialla bisogna operare la soluzione del prodotto greggio in poco alcool caldo, filtrare, lasciar raffreddare, senza concentrare al liquido, e accontentarsi di una sola cristallizzazione.

Gli aghetti così ottenuti malgrado la loro apparenza non sono però puri, ma contengono un po' della sostanza bianca insolubile dianzi accennata, tanto è vero che danno all'analisi dall'uno e mezzo al due per cento meno di carbonio, di ciò che sarebbe ri-

chiesto dall'etere $CH(CN)(COOC_2H_5)-CH=C(CN)(COOC_2H_5)$, e la sostanza bianca, come vedremo tra poco, contiene infatti una minor quantità di carbonio. Che siano però costituite principalmente da etere α,γ-dicianglutaconico è provato da ciò che fatti bollire colla quantità teorica di una soluzione acquosa di carbonato sodico si disciolgono in parte, e per svaporamento del liquido si riottiene il composto sodico primitivo.

Dopo parecchi tentativi trovai che l'etere si può purificare trattandolo con benzina bollente, nella quale però è pochissimo solubile; per raffreddamento della soluzione si ottengono delle laminette color giallo d'oro che diedero all' analisi i numeri richiesti dalla teoria. Fondono a 178-179°.

Le due prime analisi si riferiscono all'etere cristallizzato dall'alcool, la terza a quello cristallizzato dalla benzina.

I. Da gr. 0,3825 risultarono gr. 0,1801 di acqua e gr. 0,7465 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,2946 risultarono gr. 0,1445 di acqua e gr. 0,5812 di anidride carbonica.

Gr. 0,3149 diedero cmc. 31 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione ridotta a zero di 759,6 mm.

III. Da gr. 0,2558 risultarono gr. 0,1289 di acqua e gr. 0,5207 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato			calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_4$
	I.	II.	III.	
C	54,22	53,80	55,52	55,93
H	5,33	5,45	5,59	5,08
N	—	11,59	—	11,86

Composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$.

Come fu precedentemente accennato, le soluzioni nell'alcool ordinario dell' etere α,γ-dicianglutaconico quando si concentrano lasciano depositare, durante la ebollizione, una sostanza in fiocchi

bianchi cristallini, che si purifica raccogliendola sopra un filtro e lavandola ripetutamente con alcool, nel quale è quasi insolubile finchè siano completamente asportate le acque madri fortemente colorate in giallo. Queste riconcentrate forniscono una nuova quantità del prodotto, e la operazione si ripete più volte finchè non si depositi quasi più nulla. Il residuo di color giallo bruno si fa bollire con soluzione acquosa di carbonato sodico finchè tutto l'alcool sia scacciato (si nota sviluppo di ammoniaca); per raffreddamento tutto si rapprende in una massa gialla, che spremuta alla pompa e trattata con acqua bollente si può separare in tre porzioni. L' una insolubile è costituita dalla sostanza bianca dianzi accennata, l'altra, che cristallizza per raffreddamento, non è altro che etere sodio-α,γ-dicianglutaconico, la terza, che si ottiene per concentrazione delle acque madri, è un miscuglio delle due prime e può servire, trattata prima con acido cloridrico poi con alcool bollente, a preparare di nuovo la sostanza bianca insolubile.

Dalla detta sostanza si può eliminare la maggior parte delle impurità facendola bollire ripetutamente con alcool; la si può anche cristallizzare dall'acido acetico concentrato o da molta acqua bollente, nella quale però è poco solubile; ad onta di tutto riscaldata sulla lamina di platino lascia sempre un residuo tenuissimo di cenere.

Le numerose analisi di porzioni diverse qui sotto riportate, tranne la prima nella quale v' ha una eccedenza notevole nel carbonio, conducono tutte, con maggiore o minore esattezza, alla formula $C_{11}H_{16}N_2O_6$.

I. Da gr. 0,2782 risultarono gr. 0,1332 di acqua e gr. 0,5089 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,2655 risultarono gr. 0,1463 di acqua e gr. 0,4786 di anidride carbonica.

III. Da gr. 0,2726 risultarono gr. 0,1447 di acqua e gr. 0,4839 di anidride carbonica.

IV. Da gr. 0.2666 risultarono gr. 0,1459 di acqua e gr. 0,4769 di anidride carbonica.

Gr. 0,3224 fornirono cmc. 27,8 di azoto alla temperatura di 17° ed alla pressione ridotta a zero di 757,3 mm.

V. Da gr. 0,2273 risultarono gr. 0,1235 di acqua e gr. 0,4095 di anidride carbonica.

Gr. 0,2479 fornirono cmc. 21,6 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 755,5 mm.

VI. Da gr. 0,1696 risultarono gr. 0,0920 di acqua e gr. 0,3013 di anidride carbonica.

Gr. 0,2308 fornirono cmc. 21,9 di azoto alla temperatura di 29° ed alla pressione ridotta a zero di 756 mm.

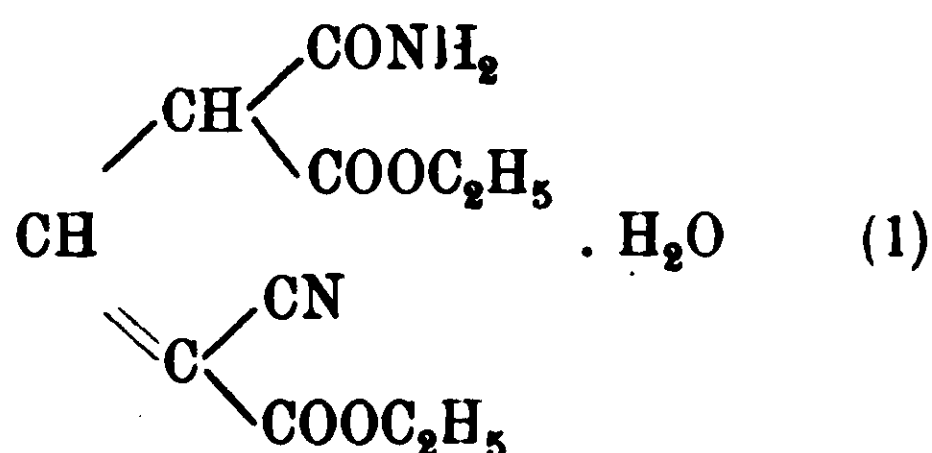
E su cento parti :

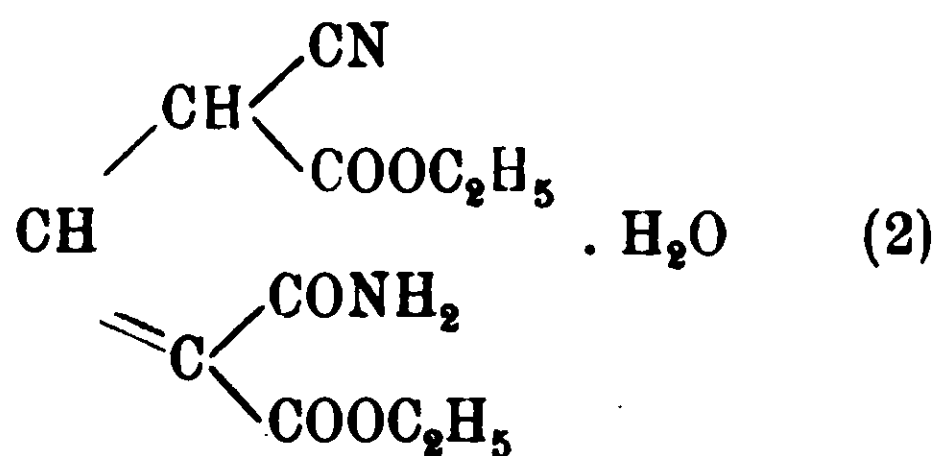
	trovato						calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{11}H_{16}N_2O_6$
C	49,89	49,16	48,41	48,79	49,13	48,45	48,53
H	5,32	6,12	5,89	6,08	6,03	6,02	5,88
N	—	—	—	10,04	10,04	10,37	10,29

Dal confronto della formula $C_{11}H_{12}N_2O_4$ dell'etere diciaanglutaconico colla $C_{11}H_{16}N_2O_6$ della nuova sostanza emerge che questa deriva da quella per addizione di due molecole di acqua, e la prima idea che si presenta a chiarirne la struttura è che essa risulti dall'etere per trasformazione dei due gruppi CN nei due $CONH_2$, tanto più che ciò spiegherebbe la sua insolubilità nelle basi. È infatti possibile che allorquando il grupppo $—CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$ si trasforma nel $-CH\begin{matrix}\diagup CONH_2 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$, l'idrogeno del CH perda la capacità di venir sostituito dal sodio.

Quest'ipotesi però non regge di fronte alla circostanza che dal corpo $C_{11}H_{16}N_2O_6$ per ebollizione con soda allungata si ottiene, come vedremo, una sostanza contenente un radicale cianogeno, nè si può supporre che in tali condizioni uno dei due gruppi $CONH_2$ perda acqua. È quindi più naturale ammettere che nel composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ insieme ad un gruppo $CONH_2$, che per spiegare la insolubilità nelle basi sarebbe attaccato al CH, rimanga ancora un gruppo cianogene inalterato, quello unito all'atomo di carbonio della catena fondamentale che non porta idrogeno.

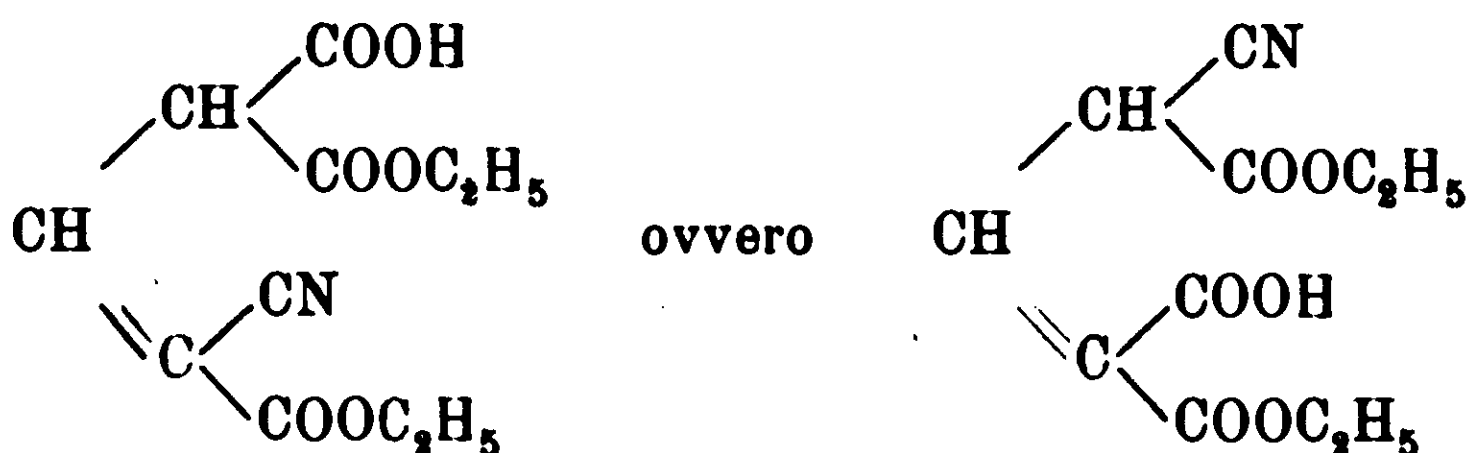
In qual modo sia poi legata la seconda molecola di acqua non mi è riuscito stabilire, dovendosi scartare come poco probabile che si tratti di acqua di cristallizzazione, poichè il composto non perde notevolmente di peso nemmeno tenuto per più ore a 160°, tempe-

ratura alla quale si incomincia ad alterare. D'altra parte, siccome la formazione di tutti i derivati sinora ottenuti si spiega anche senza questa seconda molecola di acqua, la formula che attribuisco provvisoriamente al composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ è la

La posizione relativa nella molecola dei due gruppi CN e $CONH_2$ determinata, come fu dianzi accennato, dalla insolubilità del composto nelle basi, è lungi però dall'essere dimostrata rigorosamente, tanto più che si ignorano le proprietà del corpo $CH_2\left\langle\begin{matrix} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$ per quanto riguarda la sostituibilità dell'idrogeno metilenico. Che se invece di dar peso a questo criterio, si volesse lasciarsi guidare dalla analogia colla struttura di un composto che verrà descritto nella nota seguente: *Condensazione della cianacetamide col cloroformio* si sarebbe condotti a permutare i due gruppi $CONH_2$ e CN ed assegnare alla sostanza $C_{11}H_{16}N_2O_6$ la formula

$$CH\begin{matrix} \diagup CH\left\langle\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \\ \\ = C\left\langle\begin{matrix} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix} \quad . H_2O \qquad (2)$$

Ad onta che io dia la preferenza alla prima, anche la seconda è possibile e nel caso che questa fosse dimostrata esatta da ulteriori ricerche che cònto iniziare per decidere questo punto dubbio, bisognerebbe modificare in modo analogo tutte le formule dei composti che ne derivano. In seguito però scriverò la maggior parte delle reazioni in base alla formula (1) omettendo per brevità di ripeterle in base alla (2) a cagione della perfetta analogia che presentano colle prime.

Il corpo $C_{11}H_{16}N_2O_6$ è poco solubile, o insolubile, nei solventi ordinari, cristallizza a seconda delle condizioni in aghetti bianchi sottili, o in laminette. Riscaldato sulla lamina di platino si decompone senza fondere, e rigonfia lasciando una massa di carbone spugnoso.

Etere bietilico dell' acido α,γ-cianocarbossilglutaconico

$$CH\begin{cases} CH\begin{cases} COOH \\ COOC_2H_5 \end{cases} \\ C\begin{cases} CN \\ COOC_2H_5 \end{cases} \end{cases} \quad \text{ovvero} \quad CH\begin{cases} CH\begin{cases} CN \\ COOC_2H_5 \end{cases} \\ C\begin{cases} COOH \\ COOC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$$

La sostanza $C_{11}H_{16}N_2O_6$ si discioglie nell'acido solforico concentrato con sviluppo notevole di calore; si riscalda qualche minuto verso i 100^0 a completare la reazione, si lascia quindi raffreddare e si precipita con acqua. Si separa una sostanza bianca che si lava e quindi si cristallizza dall'acqua, dall'alcool, o meglio dalla benzina; il nuôvo corpo si è formato dal $C_{11}H_{16}N_2O_6$ per eliminazione di una molecola di acqua e trasformazione del gruppo amidico in carbossile.

L' analisi diede infatti numeri che corrispondono alla formula $C_{11}H_{13}NO_6$.

Da gr. 0,2785 risultarono gr. 0,1318 di acqua e gr. 0,5302 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2029 si svilupparono cmc. 9,8 di azoto alla temperatura di 27^0 ed alla pressione ridotta a zero di 761,5 mm.

E su cento parti :

	trorato	calcolato per $C_{11}H_{13}NO_6$
C	51,92	51,76
H	5,26	5,10
N	5,39	5,49

L' etere bietilico dell' acido α,γ-cianocarbossilglutaconico è poco solubile nell'acqua, nell'alcool, nella benzina a freddo, molto di più a caldo; dai due primi solventi si deposita in aghetti, dall' ultimo

in laminette bianche splendenti. Riscaldato in tubicino è completamente fuso a 191°, però ingiallisce e si rammollisce parecchi gradi prima, la fusione è accompagnata da sviluppo di bollicine gassose. Si discioglie nell'acqua calda che contenga una quantità equimolecolare di idrato sodico ed il liquido si rapprende per raffreddamento in una massa di lunghi aghi bianchi setacei che sono al sale sodico dell'acido stesso, come dalle seguenti analisi:

I. gr. 0,3271 perdettero a 130° gr. 0,0376 di acqua.

II. gr. 0,3378 perdettero a 130° gr. 0,0390 di acqua e diedero gr. 0,0760 di solfato di sodio.

III. gr. 0,2635 diedero cmc. 10 di azoto alla temperatura di 17°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 754,1 mm.

E su cento parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{12}NO_6Na + 2H_2O$
H_2O	11,49	11,55	—	11,50
Na	—	7,29	—	7,35
N	—	—	4,39	4,47

Il *sale sodico dell'etere bietilico dell' acido α,γ-cianocarbossilglutaconico* $C_{11}H_{12}NO_6Na + 2H_2O$ si può preparare più facilmente partendo dal composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ che si fa bollire con acqua contenente una quantità equimolecolare di idrato sodico finchè sia sciolto tutto e sia completamente cessato lo sviluppo di ammoniaca. Se il liquido si lascia raffreddare si deposita il sale anzi descritto, come dalla seguente analisi:

Da gr. 0,3405 si svilupparono cmc. 13,2 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione ridotta a zero di 771,3 mm.

Gr. 0,4584 perdettero a 150° gr. 0,0518 di acqua.

E su cento parti:

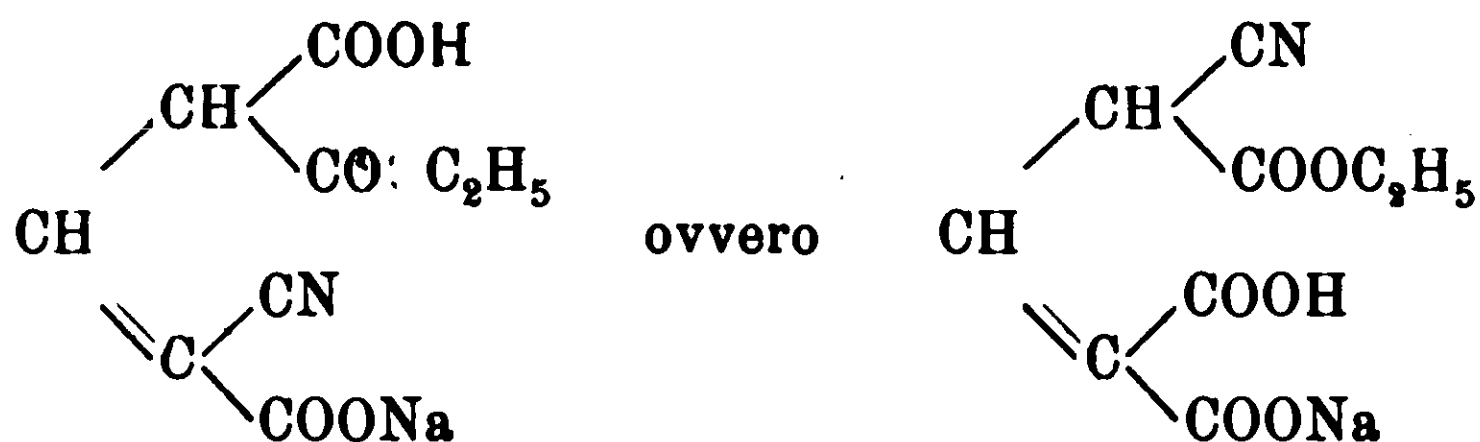
	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}NO_6Na + 2H_2O$
N	4,65	4,47
H_2O	11,30	11,50

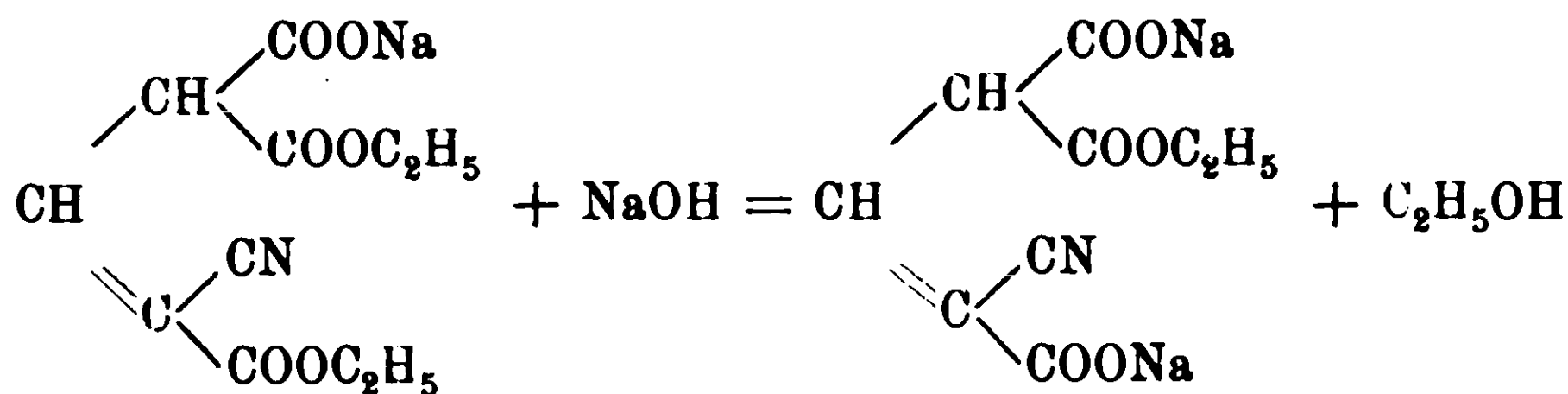
Questo sale, benchè sia un composto non saturo, decolora difficilmente il permanganato di potassio, è poco solubile nell'acqua

fredda, meno ancora in quella contenente un eccesso di alcali, tanto è vero che le soluzioni sature precipitano per aggiunta di idrato sodico. Il sale precipitato e ben lavato con alcool è sempre il primitivo perchè, come risulta dall'analisi, contiene un solo atomo di sodio. Le soluzioni acquose concentrate e calde del sale addizionate di acido cloridrico lasciano depositare per raffreddamento l'acido corrispondente; anzi questo metodo di preparazione indiretto dell'etere bietilico dell'acido cianocarbossilglutaconico è da preferire all'azione dell'acido solforico sul corpo $C_{11}H_{16}N_2O_6$.

Per quanto riguarda la sua formula di struttura, essa varia naturalmente a seconda di quella che si attribuisce al composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$. Delle due scritte in capo al paragrafo, la prima corrisponde alla (1) del corpo $C_{11}H_{16}N_2O_6$, la seconda alla (2).

Etere monoetilico dell'α,γ-cianocarbossilglutaconato monosodico

$$CH\begin{array}{l} \diagup CH\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ CO\cdot C_2H_5\end{array}\right.\\ \diagdown\!\!\diagdown C\left\langle\begin{array}{l}CN\\ COONa\end{array}\right.\end{array} \quad \text{ovvero} \quad CH\begin{array}{l} \diagup CH\left\langle\begin{array}{l}CN\\ COOC_2H_5\end{array}\right.\\ \diagdown\!\!\diagdown C\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ COONa\end{array}\right.\end{array}$$

Se il sale sodico dell'etere bietilico dell'acido cianocarbossilglutaconico si fa bollire per un paio d'ore in un pallone senza refrigerante, con acqua contenente una molecola di idrato sodico, esso si discioglie poco a poco senza nessuno sviluppo di gas, e per raffreddamento, se il liquido non è eccessivamente concentrato, non si deposita più quasi nulla. Se invece il liquido è ridotto a piccolo volume, si rapprende in una massa gelatinosa costituita senza dubbio di un sale bisodico formatosi in virtù della equazione

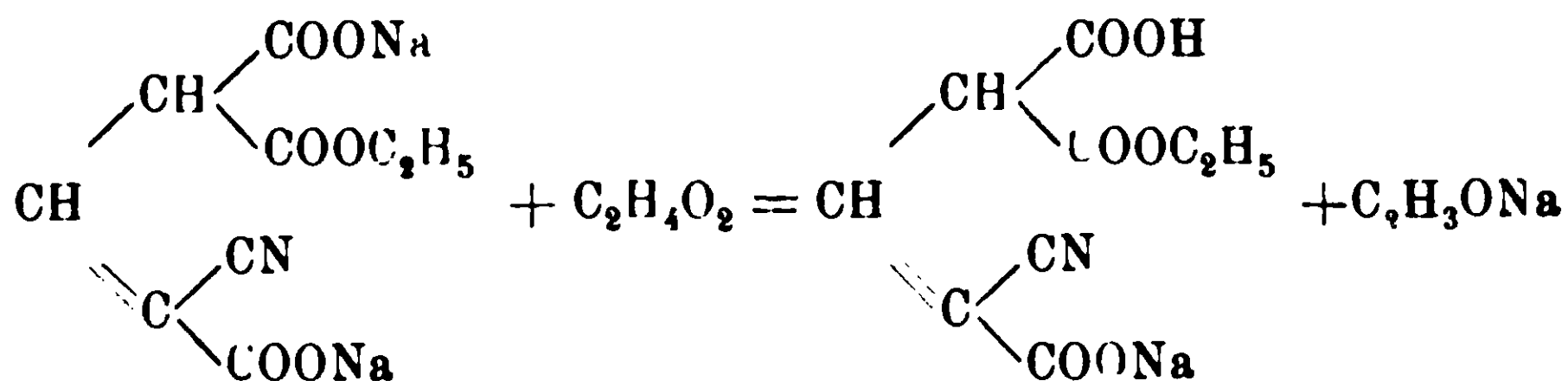
$$CH\begin{array}{l} \diagup CH\left\langle\begin{array}{l}COONa\\ COOC_2H_5\end{array}\right.\\ \diagdown\!\!\diagdown C\left\langle\begin{array}{l}CN\\ COOC_2H_5\end{array}\right.\end{array} + NaOH = CH\begin{array}{l} \diagup CH\left\langle\begin{array}{l}COONa\\ COOC_2H_5\end{array}\right.\\ \diagdown\!\!\diagdown C\left\langle\begin{array}{l}CN\\ COONa\end{array}\right.\end{array} + C_2H_5OH$$

Si aggiunge di nuovo a poco a poco acqua sinchè tutto si ri-

disciolga ad eccezione di pochi fiocchi del composto primitivo eventualmente sfuggito alla reazione, si filtra se occorre, ed al filtrato si aggiunge acido acetico in lieve eccesso. Esso determina la formazione di un precipitato cristallino.

Allo stesso risultato si arriva più comodamente partendo addirittura dal composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ e facendolo bollire con acqua contenente due molecole di idrato sodico; in tal modo si evita la separazione inutile del composto intermedio $C_{11}H_{12}NO_6Na+2H_2O$.

Il precipitato ottenuto coll'acido acetico non si deve lasciare a lungo a contatto delle acque madri, poichè più o meno rapidamente, a seconda di condizioni non determinate si altera assumendo un colore talvolta bruno, talvolta azzurro verdastro; lo stesso fenomeno avviene se si lascia all'aria la sostanza greggia umida. Per averla allo stato di purezza la si spreme alla pompa e la si lava completamente prima con alcool (1), poi con etere; occorrendo la si può anche ricristallizzare dall'acqua bollente, ma coll'avvertenza di adoperarne la quantità strettamente necessaria, poichè, se si volesse concentrare il liquido ci si esporrebbe al pericolo di veder avvenire una decomposizione profonda con deposito di sostanze brune non cristallizzate. Pare che la decomposizione avvenga tanto più facilmente quanto più il prodotto è impuro.

La sostanza così ottenuta è un sale monosodico formatosi dal bisodico in virtù della equazione

$$CH \begin{cases} CH \begin{cases} COONa \\ COOC_2H_5 \end{cases} \\ C \begin{cases} CN \\ COONa \end{cases} \end{cases} + C_2H_4O_2 = CH \begin{cases} CH \begin{cases} COOH \\ COOC_2H_5 \end{cases} \\ C \begin{cases} CN \\ COONa \end{cases} \end{cases} + C_2H_3ONa$$

come risulta dalle analisi seguenti :

Da gr. 0,2464 risultarono gr. 0,0862 di acqua e gr. 0,3460 di anidride carbonica (2).

(1) L'alcool di lavatura qualche volta si colora dopo qualche tempo in azzurro indaco, mentre lascia depositare una sostanza bruna.

(2) L'analisi fu fatta collocando nella navicella ove bruciava la sostanza dei pezzetti di bicromato di potassio fuso.

Da gr. 0,2322 si svilupparono cmc. 10,1 di azoto alla temperatura di 26° ed alla pressione ridotta a zero di 759 mm.

Gr. 0,2327 diedero gr. 0,0601 di solfato sodico.

Gr. 0,1905 perdettero a 100° gr. 0,0241 di acqua.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8NO_6Na + 2H_2O$
C	38,30	37,89
H	3,89	4,21
N	4,90	4,91
Na	8,37	8,07
H_2O	12,65	12,63

È rimarchevole che per l'azione dell'acido acetico sul sale neutro si formi non l'acido libero, ma il sale acido, e più, che lo stesso avvenga anche sostituendo l'acido cloridrico all'acetico. Se per la precipitazione fu data la preferenza all'acido acetico è che si forma acetato sodico che, èssendo solubile nell' alcool, si può facilmente eliminare con questo solvente. Nel modo di comportarsi del sale monosodico di fronte all'acido solforico e del prodotto che se ne ottiene di fronte al bromo si vedrà la ragione delle formule di struttura assegnate ad esso ed al sale neutro, e quindi delle reazioni scritte sopra.

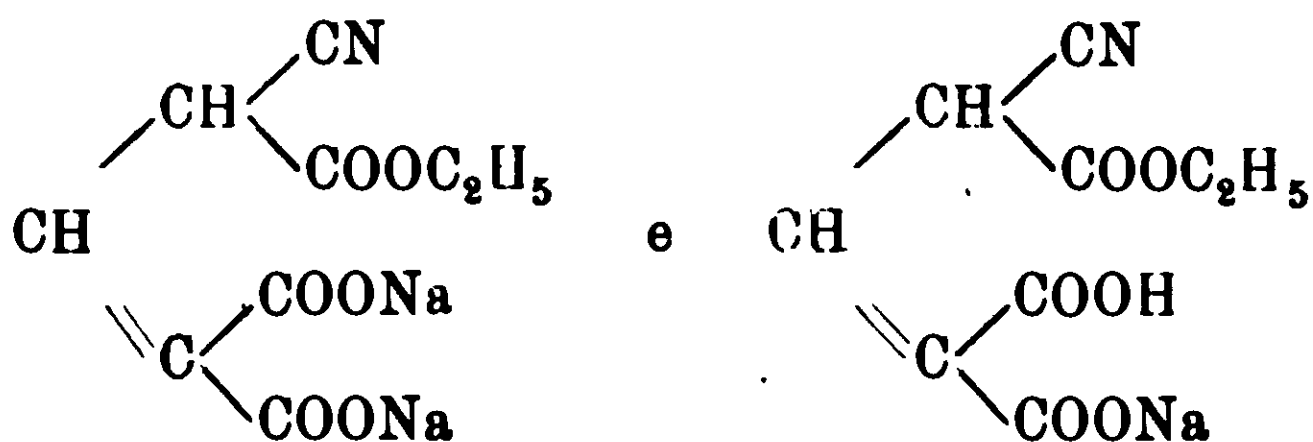
L'etere monoetilico del cianocarbossilglutaconato monosodico è poco solubile tanto nell' alcool che nell' acqua fredda, facilmente invece a caldo e se ne separa in cristalli minutissimi, incolori o talvolta leggermente colorati in bruno, che presentano sotto il microscopio la forma di tavolette molto allungate. Come fu già accennato, quando è impuro ed umido si altera rapidamente, se puro è molto più stabile, secco si conserva in ogni caso inalterato. Il colore azzurro che talvolta assume potrebbe anche esser dovuto alla decomposizione di un acido che descriverò in seguito, il quale gode appunto della proprietà di colorarsi in tal modo e si potrebbe trovare mescolato in piccola quantità come impurezza.

Le soluzioni acquose del sale decolorano immediatamente il permanganato potassico.

Qualora al composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ si desse la formula (2) ai due sali competerebbero le formule di struttura

```
            ,CN                          ,CN
       ,CH<                         ,CH<
      /     `COOC2H5               /     `COOC2H5
   CH                      e    CH
      \\    ,COONa                \\    ,COOH
        `C<                         `C<
            `COONa                      `COONa
```

Etere monoetilico dell'acido α,γ-cianocarbossilvinilacetico (¹)

```
            ,COOH                          ,CN
       ,CH<                           ,CH<
      /     `COOC2H5     ovvero      /     `COOC2H5
   CH                             CH
      \\                             \\
        `CH—CN                         `CH—COOH
```

Il sale monosodico di cui nel paragrafo precedente si discioglie nell'acido solforico concentrato con sviluppo notevole di calore; per aggiunta di acqua si precipita una sostanza cristallina di color bianco-sporco che è, senza dubbio, l'acido corrispondente. Quest'acido, che non fu analizzato, fu spremuto alla pompa, sospeso nell'acqua e riscaldato. Prima ancora che l'acqua entrasse in ebollizione si videro i cristalli disciogliersi con sviluppo di anidride carbonica, la soluzione si fece limpida per un istante, per poi intorbidarsi per la separazione di una sostanza in cristalli relativamente grossi. Si fece bollire per pochi minuti, sino a completa eliminazione dell'anidride carbonica, si lasciò raffreddare ed il precipitato si fece cristallizzare parte dall'alcool, parte dalla benzina; nel primo caso si ottennero degli aghetti, nel secondo dei cristalli prismatici duri, talvolta perfettamente incolori, talvolta di un colore grigiastro dovuto a traccio di impurità, difficilmente allontanabili per cristallizzazione.

L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2657 si ottennero gr. 0,1202 di acqua e gr. 0,5163 di anidride carbonica.

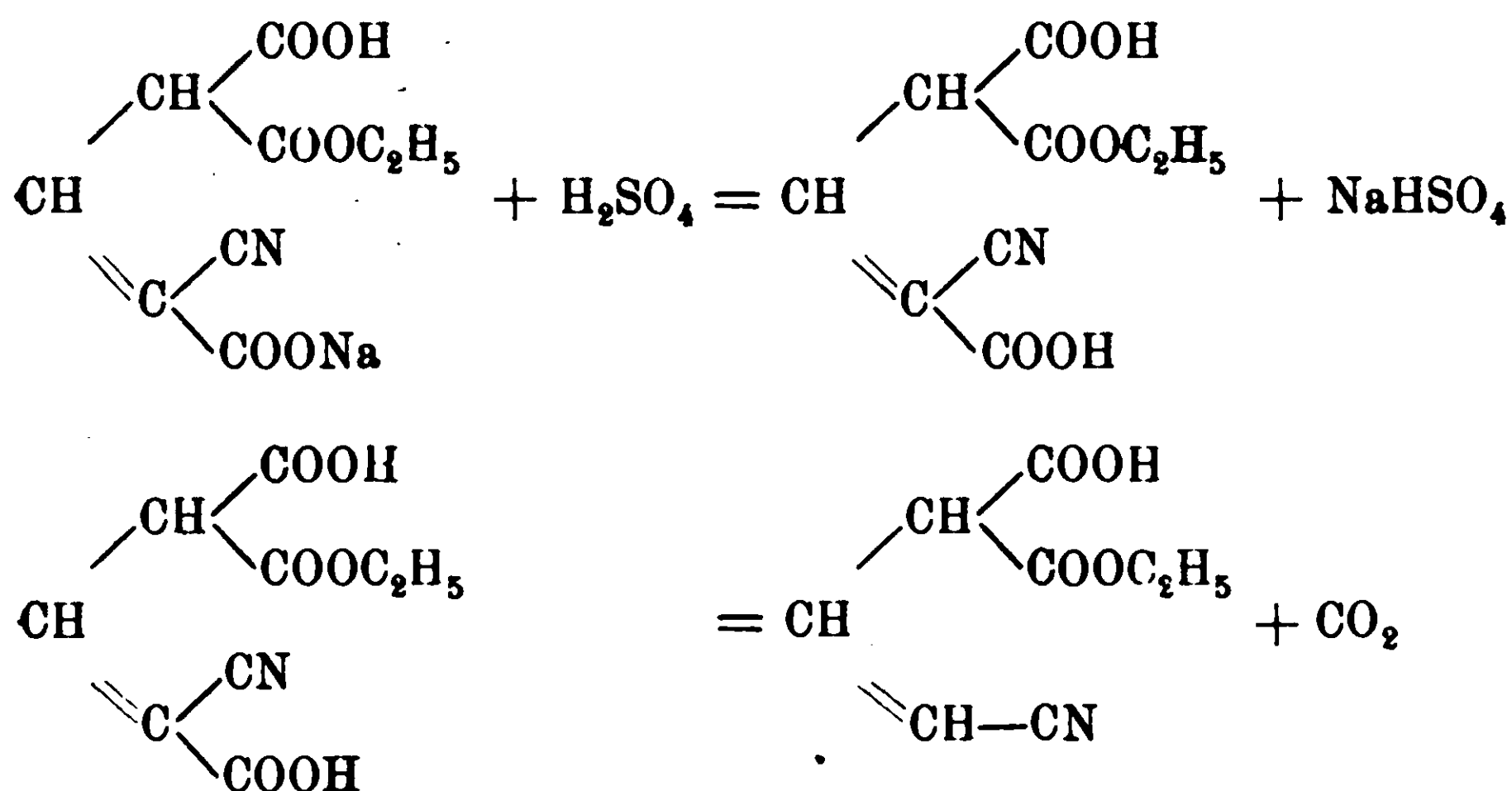
(¹) Fu scelto questo nome complicato perchè indipendente dalla questione della struttura ancor dubbia.

Da gr. 0,2022 si ottennero cmc. 14 di azoto alla temperatura di 27° ed alla pressione ridotta a zero di 761,5 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_9NO_4$
C	53,00	52,46
H	5,03	4,92
N	7,72	7,65

Il nuovo acido che ha quindi la formula $C_8H_9NO_4$ si è formato dal sale monosodico in virtù delle reazioni seguenti, purchè si prenda per base la formula (1) del corpo $C_{11}H_{18}N_8O_6$

```
            ,COOH                          ,COOH
       ,CH<                           ,CH<
      /     `COOC2H5                 /     `COOC2H5
CH                   + H2SO4 = CH                     + NaHSO4
      \\    ,CN                      \\    ,CN
        C<                             C<
            `COONa                         `COOH

            ,COOH                          ,COOH
       ,CH<                           ,CH<
      /     `COOC2H5                 /     `COOC2H5
CH                         = CH                       + CO2
      \\    ,CN                      \\
        C<                             CH—CN
            `COOH
```

Se questa è la sua costituzione esso si può considerare come l'etere monoetilico dell'acido γ-cianvinilmalonico; è poco solubile nell'acqua, più facilmente nell'alcool e nella benzina, specialmente a caldo, fonde completamente a 179° circa, ma si rammollisce parecchi gradi prima e durante la fusione si nota lo svolgersi di bollicine gassose. Le sue soluzioni nel carbonato sodico decolorano rapidamente il permanganato.

Sale sodico. — Lo si ottiene sotto forma di una polvere cristallina riscaldando l'acido con soluzione acquosa di carbonato di sodio. Le sue soluzioni nell' acqua vengono precipitate da un eccesso di idrato sodico.

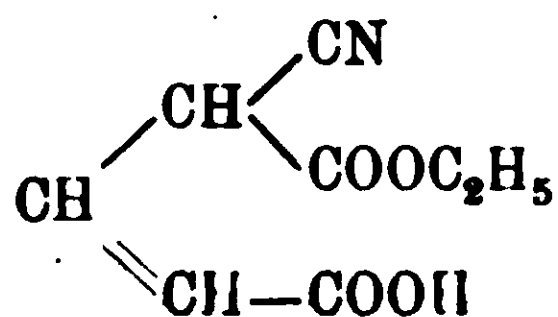
Diede all'analisi la quantità di sodio corrispondente alla formula $C_8H_8NO_4Na$.

Da gr. 0,3416 si ottennero gr. 0,1165 di solfato sodico.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8NO_4Na$
Na	11,05	11,22

Nell'ipotesi della formula (2) pel composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ all'acido ora studiato competerebbe la formula di struttura

```
          ,CN
      ,CH<
     /    \COOC2H5
  CH
     \\
       CH—COOH
```

ed il nome di etere γ-carbossilvinilcianacetico od etere monoetilico dell'acido γ-cianoglutaconico.

Etere monoetilico dell'acido α-bromo-α,γ-cianocarbossilvinilacetico

```
          ,COOH                          ,CN
     ,CBr<                          ,CBr<
    /     \COOC2H5                 /     \COOC2H5
  CH                   ovvero    CH
    \\                             \\
      CH—CN                          CH—COOH
```

Se ad una soluzione acquosa appena tiepida dell'acido descritto nel paragrafo precedente si aggiunge poco a poco dell' acqua di bromo, si vede scomparire immediatamente il colore rosso e separarsi una sostanza bianca; continuando ad aggiungere bromo, appena questo è in eccesso il precipitato si ridiscioglie e si ottiene un liquido rossastro per bromo libero. Se a questa soluzione si aggiunge qualche goccia di soluzione di bisolfito sodico sino a decolorazione, il precipitato bianco ricompare immediatamente. Lo si separa, lo si lava con acqua e lo si cristallizza dall'alcool, donde si deposita in aghi bianchi.

L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2051 si ottennero gr. 0,1468 di bromuro di argento.

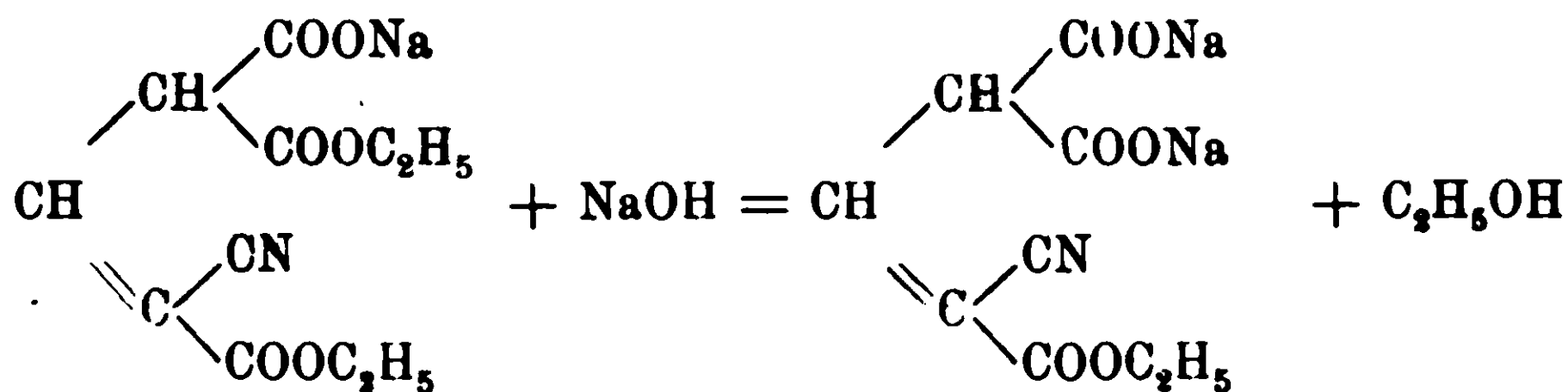
Da gr. 0,3230 si ottennero cmc. 16,8 di azoto alla temperatura di 30^0 ed alla pressione ridotta a zero di 757,3 mm.

E su cento parti:

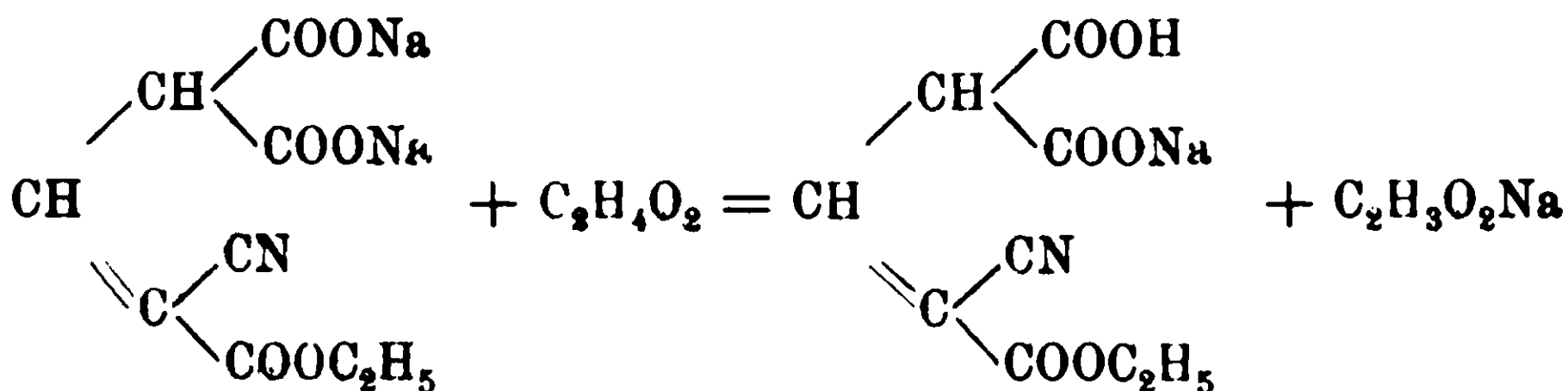
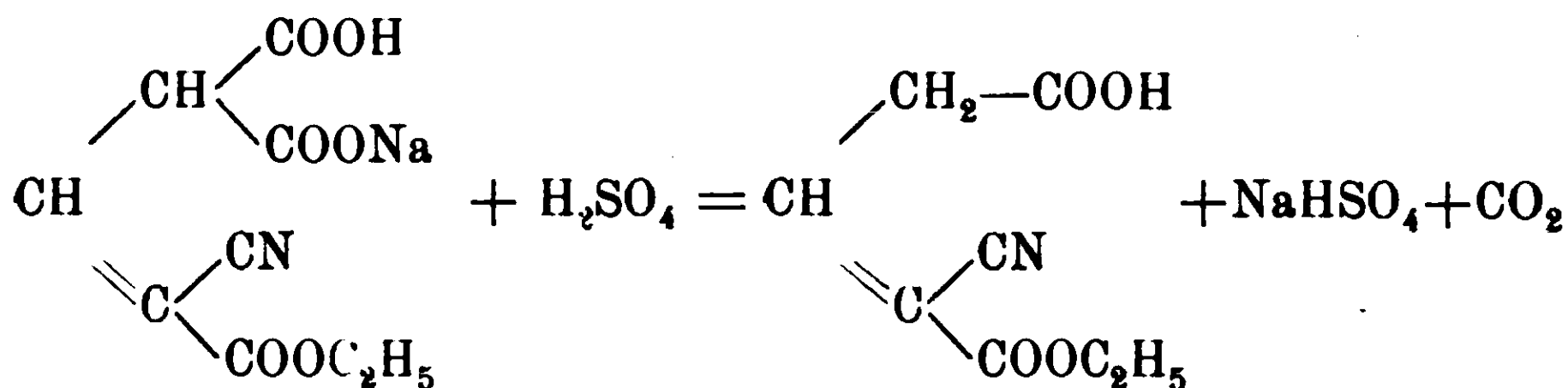
	trovato	calcolato per $C_8H_8BrNO_4$
Br	30,47	30,53
N	5,68	5,34

Per azione del bromo sull'etere monoetilico dell'acido cianocarbossilvinilacetico non è adunque avvenuta addizione di due atomi del corpo alogeno ai due atomi di carbonio uniti dal legame doppio, ma sostituzione di uno di bromo ad uno di idrogeno. Ora se si pon mente alle coudizioui nelle quali la reazione avvenne, ed alla facilità colla quale il bromo ed il cloro si sostituiscono all'idrogeno del gruppo situato tra i due carbossili nell'etere e nell'acido malonico e nei loro derivati monoalchilici, è evidente che una reazione dello stesso genere è avvenuta nel nostro caso, e le due formule che abbiamo date all'etere dell'acido cianocarbossilvinilacetico la rendono prevedibile. Al derivato bromurato compete quindi una delle due formule di struttura scritte in capo al paragrafo.

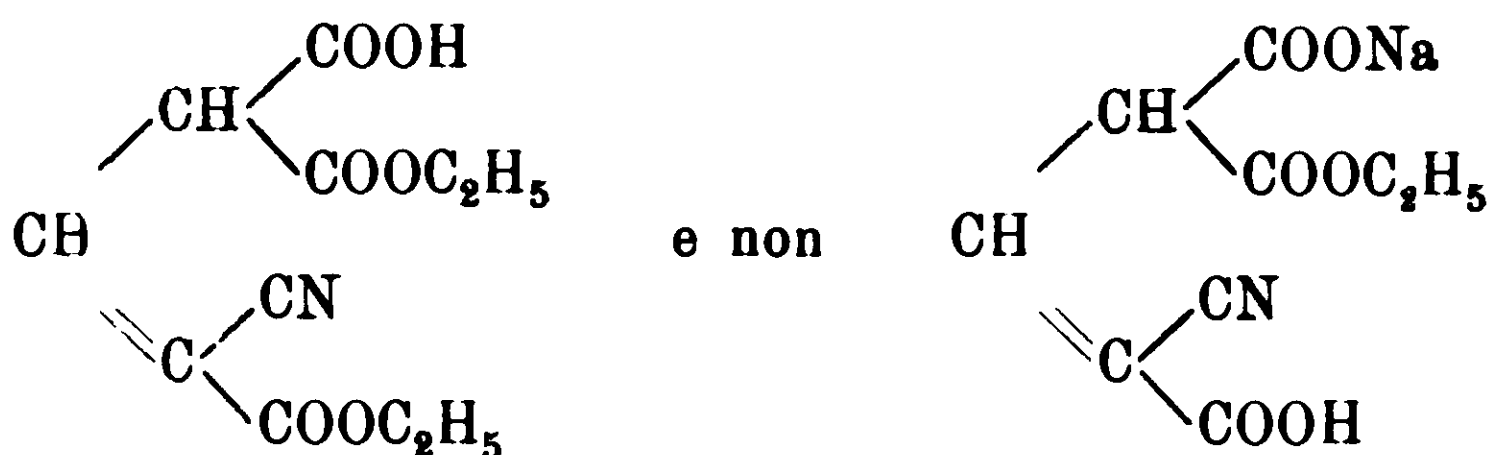
È precisamente la esistenza di questo bromoderivato che condusse a stabilire le formule di struttura dei due sali dell'etere monoetilico dell'acido α,γ-cianocarbossilglutaconico; infatti, se la saponificazione del sale sodico dell'etere bietilico dell'acido α,γ-cianocarbossilglutaconico, invece che colla equazione data precedentemente, si fosse rappresentata colla seguente, a priori ugualmente probabile,

$$CH\begin{cases} /CH\begin{cases}COONa\\ COOC_2H_5\end{cases} \\ \backslash\backslash C\begin{cases}CN\\ COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + NaOH = CH\begin{cases} /CH\begin{cases}COONa\\ COONa\end{cases} \\ \backslash\backslash C\begin{cases}CN\\ COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + C_2H_5OH$$

tutte le equazioni che vengono dopo sarebbero diventate

$$CH\begin{cases} /CH\begin{cases}COONa\\ COONa\end{cases} \\ \backslash\backslash C\begin{cases}CN\\ COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + C_2H_4O_2 = CH\begin{cases} /CH\begin{cases}COOH\\ COONa\end{cases} \\ \backslash\backslash C\begin{cases}CN\\ COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + C_2H_3O_2Na$$

$$CH\begin{cases}CH\begin{cases}COOH\\COONa\end{cases}\\ \| \\ C\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + H_2SO_4 = CH\begin{cases}CH_2—COOH\\ \| \\ C\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} + NaHSO_4 + CO_2$$

e nell' acido risultante non esiste più l' atomo di idrogeno da sostituire col bromo.

Al sale monosodico fu data poi la formula

$$CH\begin{cases}CH\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases}\\ \| \\ C\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} \quad \text{e non} \quad CH\begin{cases}CH\begin{cases}COONa\\COOC_2H_5\end{cases}\\ \| \\ C\begin{cases}CN\\COOH\end{cases}\end{cases}$$

poichè la molecola di anidride carbonica, che, come abbiamo visto, si deve staccare dal carbonio con legame doppio, si elimina quando si riscalda con acqua, non il sale, ma l'acido libero.

Questi ragionamenti hanno per base la struttura (1) del corpo $C_{11}H_{16}N_2O_6$; evidentemente anche le formule dedotte nell' ipotesi della struttura (2) spiegano la esistenza del prodotto monobromurato.

Acido $CN . C_3H_4 . COOH$?

Quando si aggiunga all'etere monoetilico dell'acido α,γ-cianocarbossilvinilacetico una quantità di idrato potassico in soluzione acquosa alquanto superiore a quella necessaria alla formazione del sale e si faccia bollire per qualche tempo, per raffreddamento del liquido, anche fortemente concentrato, non si deposita più nulla, mentre da principio si separava abbondantemente il sale potassico dell'acido.

Per aggiunta di acido cloridrico si precipita una sostanza cristallina giallastra che spremuta accuratamente alla pompa, si discioglie quasi completamente in una piccola quantità di acqua bollente con sviluppo di bollicine gassose, senza dubbio anidride car-

bonica. Per raffreddamento del liquido che durante la operazione si colora fortemente in giallo bruno, si separano dei cristalli prismatici dello stesso colore che fondono male, da 185-195°, e la cui piccola quantità mi permise di fare soltanto una determinazione di azoto.

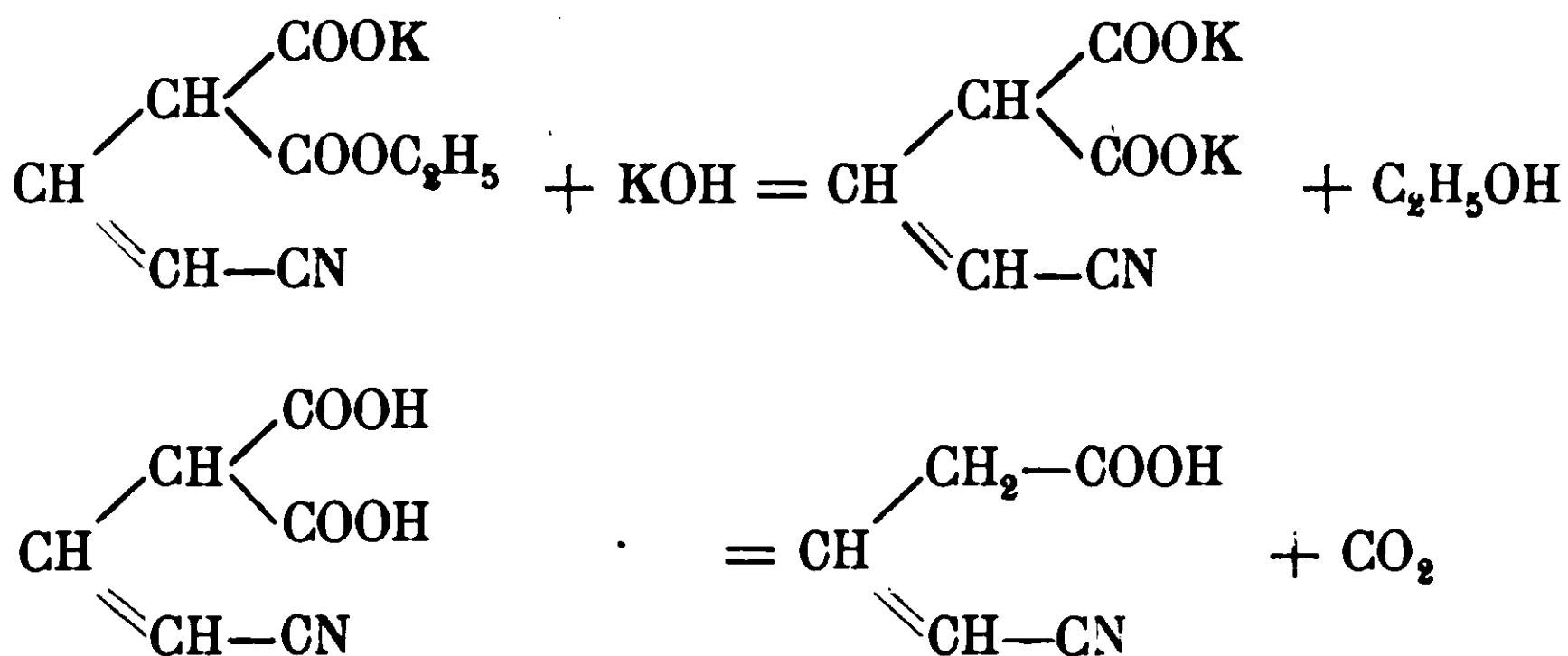
Da gr. 0,1040 si svilupparono cmc. 12 di azoto alla temperatura di 30° ed alla pressione ridotta a zero di 755,3 mm.

E su cento parti:

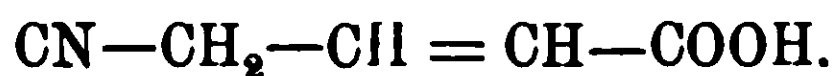
	trovato	calcolato per $C_5H_5NO_2$
N	12,58	12,61

L' analisi conduce quindi alla formula di un acido il quale, se all' etere cianocarbossilvinilacetico si attribuisce la struttura del γ-cianvinilmalonico, si sarebbe formato in virtù delle reazioni

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH{<}\begin{array}{l}COOK\\COOC_2H_5\end{array} \\ CH \\ \quad\backslash\backslash CH-CN \end{array} + KOH = \begin{array}{l} \qquad\quad CH{<}\begin{array}{l}COOK\\COOK\end{array} \\ CH \\ \quad\backslash\backslash CH-CN \end{array} + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH{<}\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array} \\ CH \\ \quad\backslash\backslash CH-CN \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\quad CH_2-COOH \\ CH \\ \quad\backslash\backslash CH-CN \end{array} + CO_2$$

e si dovrebbe chiamare acido γ-cianvinilacetico.

Quando invece al composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ si attribuisse la struttura (2) e quindi all'etere cianocarbossilvinilacetico la formula del γ-cianoglutaconico, avverrebbe una serie di reazioni analoghe, ma l'acido $C_5H_5NO_2$ si dovrebbe considerare come acido γ-cianocrotonico

$$CN-CH_2-CH=CH-COOH.$$

Mi riservo di studiare le proprietà di quest' acido allorquando ne abbia a mia disposizione una quantità sufficiente, il che richiederà un tempo non breve a cagione della lunghezza della preparazione e delle perdite che accompagnano i numerosi passaggi; mi

basti per ora accennare che un pezzo di carta da filtro imbevuto della soluzione acquosa dopo alcune ore assume un colore verde azzurro carico, e che le dita rimangono tinte di un bruno persistente. Dò pure in via provvisoria e con tutta riserva la formula, desunta da una sola determinazione di un esemplare non puro, tanto più che il punto di fusione piuttosto alto fa sospettare un peso molecolare più elevato di quello corrispondente alla formula $C_5H_5NO_2$.

Messina. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1897.

Sulla condensazione della cianacetamide col cloroformio;

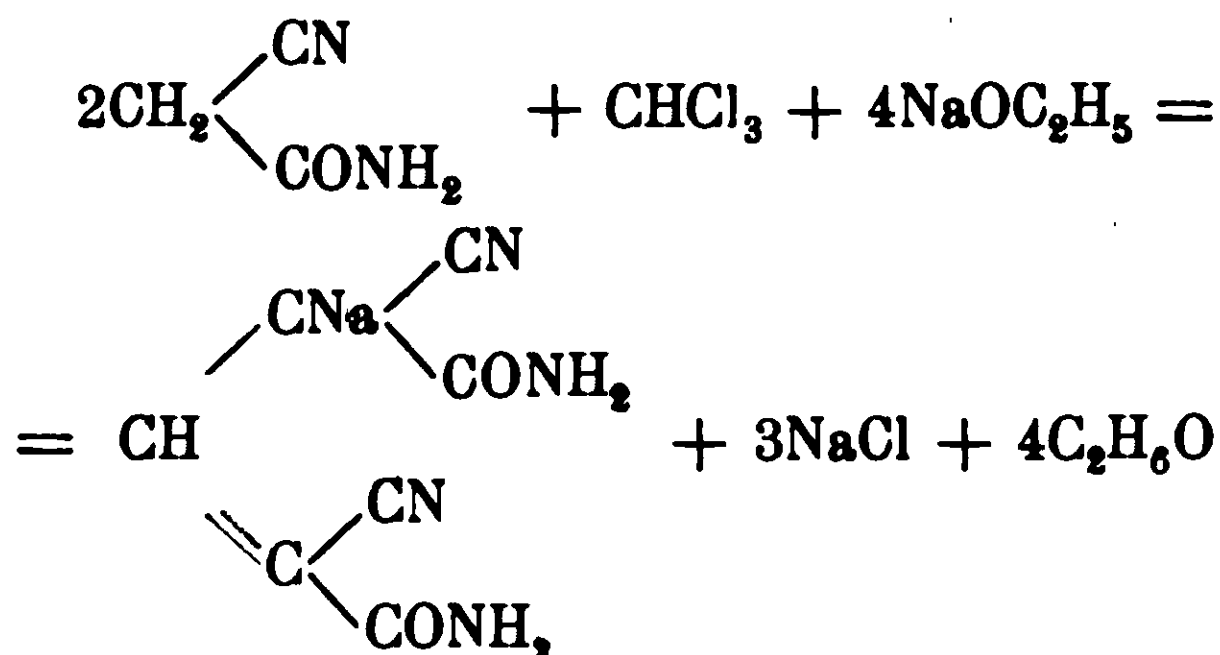
di G. ERRERA.

(*Giunta il 27 luglio 1897*).

La cianacetamide reagisce sul cloroformio in presenza di etilato sodico, precisamente come l'etere cianacetico (vedi la nota precedente sui derivati dell'acido glutaconico).

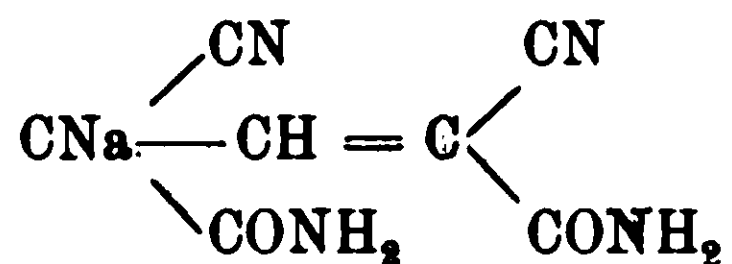
Le proporzioni delle sostanze poste a reagire furono calcolate in base alla equazione

$$2CH_2\!<\!\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix} + CHCl_3 + 4NaOC_2H_5 =$$

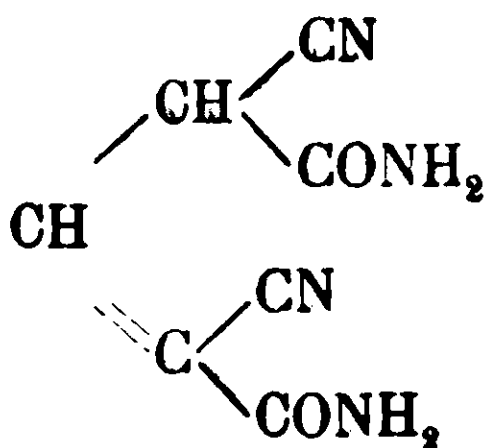
$$= CH\begin{matrix}\diagup CNa\!<\!\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix}\\ \diagdown\!\!\diagdown C\!<\!\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix}\end{matrix} + 3NaCl + 4C_2H_6O$$

A gr. 42 di cianacetamide sciolti a caldo in 250 di alcool assoluto si aggiungono gr. 23 di sodio sciolti in 250 di alcool, si raffredda immediatamente e quindi si versano 30 gr. di cloroformio. La reazione si conduce come nel caso dell'etere cianacetico, salvo

che non si aggiunge altro alcool, e ai filtra alla pompa dopo raffreddamento. Quel po' di prodotto che rimane disciolto nell'alcool è troppo impuro perchè convenga tenerne conto, la maggior parto si trova sul filtro mescolata al cloruro di sodio ed è il composto sodico del prodotto di condensazione desiderato. Per purificarlo lo si sospende nell'acqua e, senza bisogno che si sia disciolto tutto, lo si tratta con acido cloridrico in eccesso. Si filtra di nuovo, le acque madri si gettano, essendo il prodotto di condensazione pochissimo solubile, e ciò che rimane sul filtro, dopo che fu ben lavato, si cristallizza dall'acqua resa alcalina con idrato sodico.

Si ottengono in tal modo degli aghi setacei di color giallo chiaro che furono dapprima ritenuti per il composto sodico

```
      ,CN          CN
     /            /
CNa——CH  =  C<
     \            \
      CONH2        CONH2
```

ma che diedero all' analisi una quantità di sodio variabile a seconda della preparazione, ma sempre inferiore a quella richiesta dalla teoria: 5,5—8,5—8 invece di 11,5 %. Se ne conclude ohe questi cristalli, malgrado la loro apparenza di sostanza unica, sono miscugli in proporzione variabile di α,γ-dicianglutaconamide e del suo derivato sodico, e che quest' ultimo non è stabile in presenza di acqua, tanto è vero che le sue soluzioni hanno sempre reazione fortemente alcalina. Anche il derivato potassico, che si prepara in modo analogo ed ha lo stesso aspetto è ugualmente instabile. La instabilità di tali composti in paragone alla stabilità dei derivati metallici corrispondenti degli eteri dicianglutaconico e dioarbossilglutaconico, è certamente dovuta alla natura basica del gruppo NH_2.

α,γ-Dicianglutaconamide

```
          ,CN
      ,CH<
     /    \CONH2
CH
    \\    ,CN
      C<
          \CONH2
```

Dai composti sodico o potassico dianzi descritti, sciolti in acqua l'acido cloridrico precipita la dicianglutaconamide molto meno so-

lubile e di color giallo più carico. La si può cristallizzare dall'acqua, dalla quale si deposita in laminette splendenti se il raffreddamento è lento, o in fiocchi costituiti da lunghi aghi se il raffreddamento è rapido; questi fiocchi in seno al liquido sembrano quasi incolori, ma quando nella filtrazione si raggrumano, appaiono nettamente gialli.

L'analisi della sostanza disseccata all'aria a temperatura ordinaria diede i risultati seguenti:

Gr. 0,4407 riscaldati a 145° perdettero gr. 0,0461 di acqua.

Gr. 0,2871 diedero gr. 0,1117 di acqua e gr. 0,4470 di anidride carbonica.

Gr. 0,1560 diedero cmc. 38,8 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 750,7 mm.

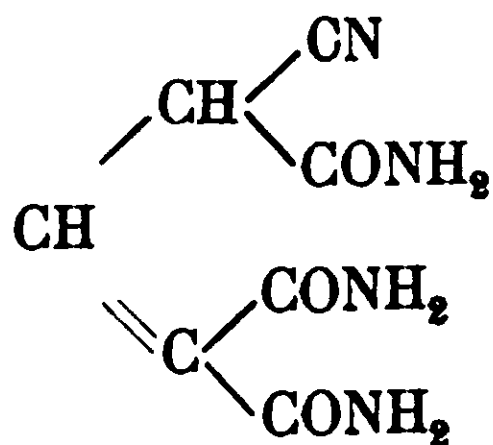
E su cento parti:

	trovato pel composto anidro	calcolato per $C_7H_6N_4O_2$
C	47,38	47,19
H	3,54	3,37
N	31,43	31,46

La quantità di acqua perduta a 145° corrisponde al 10,4 %, mentre la teoria per una molecola di acqua di cristallizzazione sarebbe 9,18 % soltanto. Non saprei a quale causa attribuire questo eccesso di acqua, poichè esso fu ritrovato anche in un esemplare della sostanza lasciato all'aria per parecchi mesi, nè d'altra parte, dopo un riscaldamento prolungato a 150° non si scorgeva alcun indizio di decomposizione.

La dicianglutaconamide è ancor meno solubile nell' alcool che nell'acqua, fonde decomponendosi a temperatura superiore ai 280°.

Amide dell' acido α-carbossil-γ-cianglutaconico

```
          ,CN
      ,CH<
     /    `CONH2
CH
     \\  ,CONH2
       C<
         `CONH2
```

La dicianglutaconamide si discioglie nell'acido solforico concen-

trato con notevole innalzamento di temperatura e la soluzione riscaldata per pochi minuti a 100° dà per precipitazione con acqua una sostanza gialla la quale, benchè pochissimo solubile nell'acqua specialmente a freddo, pure si può cristallizzare da questo solvente.

All'analisi diede i numeri richiesti da un corpo proveniente dalla dicianglutaconamide per trasformazione di un gruppo CN in $CONH_2$.

Gr. 0,9288 della sostanza disseccata all' aria perdettero a 150° gr. 0,0425 di acqua.

Gr. 0,3079 diedero gr. 0,1249 di acqua e gr. 0,4652 di anidride carbonica.

Gr. 0.1473 diedero cmc. 35,6 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 762,1 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_3 + {}^1/_2\ H_2O$
C	41,21	40,97
H	4,51	4,39
N	27,73	27,32
H_2O	4,52	4,39

La formula di struttura da attribuire al nuovo composto varia a seconda che nella dicianglutaconamide si saponifica l'uno o l'altro gruppo cianogeno. La esistenza però di derivati metallici induce a ritenere che il cianogeno il quale sfugge alla saponificazione sia quello attaccato al gruppo CH, poichè, altrimenti risulterebbe l'aggruppamento $-CH\langle^{CONH_2}_{CONH_2}$ e non si può ammettere nell'idrogeno del CH in esso contenuto la proprietà di lasciarsi sostituire dai metalli. Il composto merita quindi il nome e la formula di struttura scritti in capo al paragrafo.

Dei due radicali cianogeni quello adunque che entra meno facilmente in reazione è in questo caso quello legato al gruppo CH, e tale fatto, per chi si lasci guidare dal criterio, invero sempre incerto della analogia, starebbe a favore della formula (2) piuttosto che della (1) per il corpo $C_{11}H_{16}N_2O_6$ della nota precedente.

L'amide dell'acido α-carbossil-γ-cianglutaconico è quasi insolubile nell'acqua fredda e nell'alcool, un po' più solubile nell'acqua bollente dalla quale si separa in laminette gialle. I suoi derivati so-

dico e potassico sono più solubili nell'acqua di quelli della diciananglutaconamide. Si scioglie nell' acido solforico concentrato con sviluppo di calore, ma l'acqua la ripreoipita inalterata; se invece alla soluzione solforica si aggiunge acido acetico concentrato si separa una sostanza cristallizzata in lamine che, anche lavate bene con acido acetico, danno la reazione dell'acido solforico e lasciato all'aria non si asciugano. Probabilmente si tratta di un composto poco stabile di addizione con acido solforioo, come del resto se ne conoscono in oasi analoghi.

Mi riserbo di studiare più diffusamente in seguito questi derivati della cianacetamide e di riferire, quando siano complete, le ricerche già iniziate sulla condensazione del cloroformio col malonitrile.

Messina. Laboratorio di Chimica della R. Università, Luglio 1897.

Sulla metildiossitriazina;

nota II di ADRIANO OSTROGOVICH.

(*Giunta il 7 agosto 1897*).

Nella prima nota, su questo argomento ([1]), fu descritta la formazione della metildiossitriazina per azione dell' urea sull' acetiluretane. Nel frattempo, avendo preparato più spesse volte il detto composto nell'intenzione di studiare il meccanismo della reazione, ho osservato che, astrazion fatta dai composti gassosi e dall'etere acetico. si formano, come prodotti secondari solidi, acetilbiureto e e acetilurea.

Ho trovato inoltre che la metildiossitriazina può essere anche ottenuta facendo agire l'uretane sull' acetilurea e in questo caso, oltre l'acetilbiureto, si forma pure una certa quantità di acido cianurico.

In quel che segue espongo le condizioni in cui si compiono le reazioni e il metodo di separazione dei singoli prodotti.

([1]) Gazz. chim. vol. XXV, II, pag. 442 e L'Orosi voll XIX, pag. 77.

Quando si tratta di trasformare più grandi quantità di materia prime, ridotte in polvere minutissima e ben mescolate, conviene di dividerle in più tubi chiusi e di non caricare ogni tubo di più di 4 gr. di acetiluretane e di 1,3 di urea. A seconda della temperatura si osserva la formazione di prodotti differenti. A 125–130^0 la massa è fusa e, mantenendola a 130–135^0 per circa 6 ore, rinchiude una grande quantità di acetilurea e soltanto piccolissime quantità di metildiossitriazina. A 148–150^0, come ho accennato nella nota preliminare o meglio tra 155–160^0 si trovano delle quantità più o meno grandi di acetilurea, una quantità più grande, che nel primo caso, di metildiossitriazina e alquanto acetilbiureto.

Il prodotto della reazione, che per raffreddamento si solidifica per la maggior parte, si tratta con acqua fredda, separando in questo modo quasi tutta l'acetilurea formatasi; indi si porta a secco la soluzione acquosa, dopo averla decolorata con carbone, e il residuo sciolto in alcool si tratta con soluzione alcoolica di idrato potassico. Si precipita così una mescolanza dei derivati potassici della metildiossitriazina e dell'acetilbiureto che, raccolta e lavata ripetutamente con alcool freddo, si fa bollire con poco alcool per una mezz'ora circa; l'acetilbiureto si scioglie e rimane il sale potassico della metildiossitriazina. Per ottenere quest'ultima dal suo sale potassico lo si umetta con acqua, si aggiunge un piccolo eccesso di acido acetico concentrato e si scalda fin quasi all'ebullizione; la metildiossitriazina si precipita in forma di piccoli aghetti che, dopo raffreddamento del liquido, si raccolgono lavandoli con poca acqua fredda.

Per raffreddamento del liquido alcoolico, che ha servito per estrarre l'acetilbiureto potassico, questo si depone in aghetti laminari lucenti; ma in parte subisce una decomposizione sulla quale tornerò più tardi. Se perciò si tratta di separare l'acetilbiureto intatto dalla metildiossitriazina, conviene meglio di trattarne la mescolanza coll'etere acetico caldo che lascia indietro la maggior parte della base. Nell'evaporazione della soluzione, cristallizza prima un'altra piccola quantità della base e nelle acque madri non si trova altro che l'acetilbiureto indecomposto un po' impuro per traccio di acetilurea, molto difficili a togliersi.

Il fatto suaccennato che nella reazione fra acetiluretane e urea si forma una grande quantità di acetilurea mi condusse naturalmente a studiare l'azione di quest'ultima sull'uretane. Circa gr. 3,5 di ognuno, ben polverizzati e disseccati, furono scaldati in tubo chiuso per circa 8 ore.

In queste condizioni la massa fonde soltanto sopra a 170° e per compiere la reazione bisogua mantenere la temperatura fra 180 e 185°. A questa temperatura, a differenza dall'altro modo di trasformazione, si forma anche dell'acido cianurico. Questo si separa trattando il contenuto dei tubi con acqua fredda che asporta la metildiossitriazina e l'acetilbiureto. La soluzione di questi due composti si decolora con carbone animale, si porta a secco a bagno maria e sul residuo così ottenuto si opera come è stato descritto per il prodotto della reazione fra acetiluretane e urea.

Il rendimento in base pura è anche in questo caso il 25 % circa della quantità calcolata.

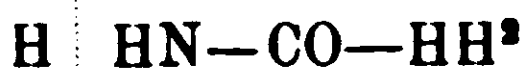
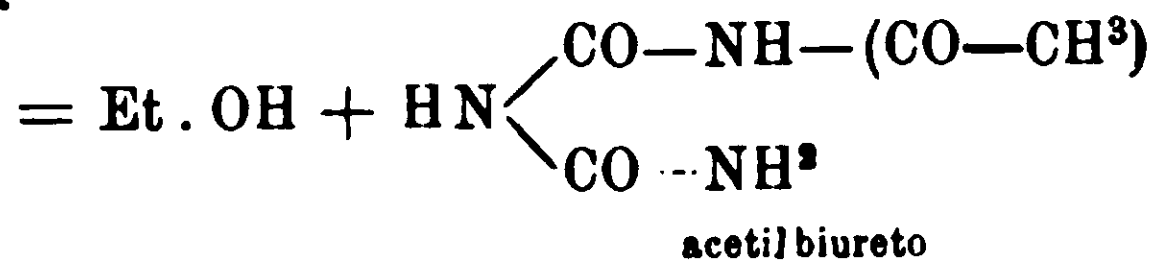
Abbiamo visto che si trova sempre una certa quantità di acetilbiureto sia nell' uno che nell' altro dei due modi di formazione della metildiossitriazina. Volendosi formare un'idea intorno al meccanismo della formazione di questa base si presenterebbe come molto seducente l'ammissione cne l'acetilbiureto si formasse in una prima reazione a seconda delle equazioni:

$$\begin{array}{l} Et.O \vdots OC-NH-(CO-CH^3) \\ \quad H \vdots HN-CO-NH^2 \end{array}$$

acetiluretane e urea

$$= Et.OH + HN\begin{cases} CO-NH-(CO-CH^3) \\ CO-NH^2 \end{cases}$$

acetil biureto

$$\begin{array}{l} \quad H \vdots HN-CO-NH-(CO-CH^3) \\ Et.O \vdots OC-NH^2 \end{array}$$

acetilurea e uretane

e che poi per eliminazione di una molecola di acqua, fra l'ossigeno dell'acetile e gli atomi d' idrogeno dell'NH^2 terminale, si trasformasse nella metildiossitriazina.

In seguito a questa supposizione ho fatto parecchi tentativi per trasformare direttamente l'acetilbiureto nella triazina, tanto riscaldandolo un poco al disopra del suo punto di fusione (193-194°), quanto scaldandolo con un eccesso di acido ossalico anidro [1] o col cloruro di acetile senza che io sia riuscito ad ottenere neanche una traccia di metildiossitriazina.

Del resto nella reazione col cloruro di acetile ho ottenuto un altro composto interessante sul quale tornerò più tardi.

Resulta da quel che precede che nella reazione fra acetiluretane ed urea si forma sempre una certa quantità di acetilurea. Si potrebbe quindi ammettere che l' azione dell' acetilurea sull' uretane fosse l'unica forma nella quale si compie la reazione e che la temperatura differente alla quale nei due casi si compie la trasformazione fosse dovuta alle quantità più o meno grandi di prodotti secondari che facilitano più o meno la fusione dei differenti composti. Non si può certamente ammettere che lo scambio dell' acetile fra acetiluretane ed urea sia completo e perciò la mescolanza, fatta nell'uno o nell'altro modo, rinchiuderà sempre almeno quattro composti, che fra di loro possono agire in modo differente. Ma delle sei coppie che possono aversi da questi quattro composti, soltanto due sono capaci di dar luogo alla formazione della metildiossitriazina.

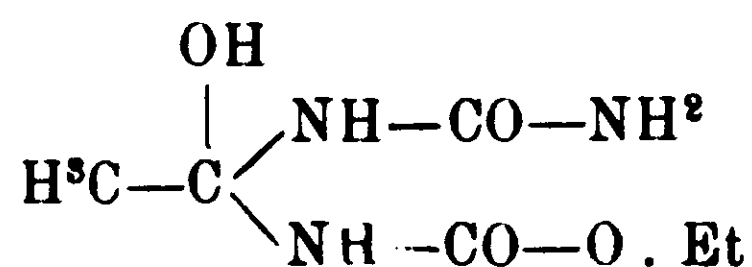
Studiando sperimentalmente la mutua azione fra i composti presenti nella mescolanza fusa, ho trovato che urea ed acetilurea non dànno traccia di metildiossitriazina, ma acido cianurico e derivati di esso.

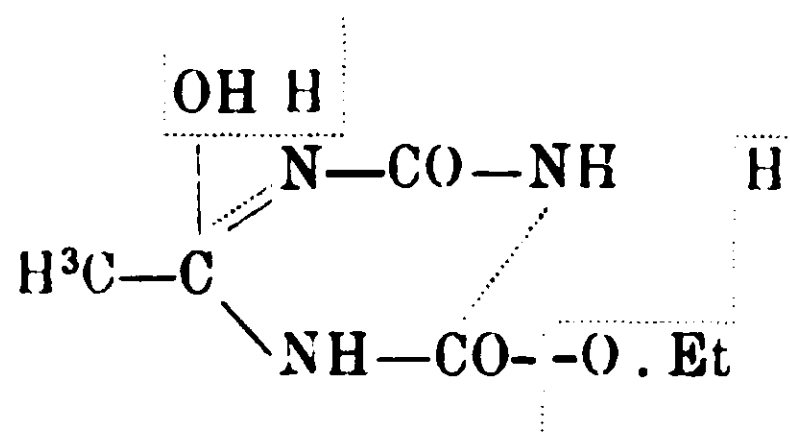
Facendo agire l'acetilurea sull' acetiluretane si ha, per la maggior parte, acido cianurico e soltanto una piccolissima quantità della triazina, la formazione della quale è dovuta probabilmente all'azione dell'acetilurea sull'uretane, che può facilmente formarsi per saponificazione dell'acetiluretane, e della qual reazione ho già parlato più sopra.

[1] Questo metodo è stato adoperato con successo da E. Fischer e L. Aeh (Ber. vol. 28, pag. 2478 (1895) nella sintesi dell'acido urico dal pseudourico.

Si hanno perciò in queste differenti reazioni le due principali, che dànno la triazina e, come prodotto secondario, l'acetilbiureto che non si trasforma in triazina e finalmente le reazioni che dànno l'acido cianurico, in quei casi in cui non si può formare nè triazina nè acetilbiureto.

È un fatto che nella mescolanza fusa si trovano i quattro composti che sono condizione per la formazione della metildiossitriazina. Tra questi quattro composti si stabilirà uno stato di equilibrio, dipendente dalle altre sostanze che nascono nella trasformazione, dalla pressione nei tubi, che ne è la conseguenza, e dalla temperatura. Per rappresentare con una sola espressione quest'equilibrio instabile si potrebbe ammettere che l'acetile oscilli continuamente tra urea ed uretane o, per dar corpo a questa supposizione, nasca nelle due forme dello sperimento, lo stesso composto di passaggio nel quale starebbero combinati coll'acetile tanto l'urea, quanto l'uretane; composto a cui spetterebbe la formula :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad OH \\
\qquad\quad | \;\; \diagup NH-CO-NH^2 \\
H^3C-C \\
\qquad\quad\;\; \diagdown NH-CO-O\,.\,Et
\end{array}
$$

e dal quale, a modo che si forma, si eliminerebbero una molecola di acqua e di una di alcool, dando così la triazina a seconda dello schema :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad OH\;H \\
\qquad\quad | \;\; \diagup N-CO-NH \qquad H \\
H^3C-C \\
\qquad\quad\;\; \diagdown NH-CO--O\,.\,Et
\end{array}
$$

In seguito a questa continua trasformazione, un tal composto non si è trovato nel prodotto finale della reazione, quindi presento quest'ipotesi soltanto per accennare con una sola formola i fatti precedentemente esposti.

Acetilbiureto.

L'acetilbiureto, che si forma nelle sovradette reazioni, purificato convenientemente mediante ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico e dall' acqua, è identico a quello formato direttamente da biureto e cloruro di acetile e già descritto in una precedente memoria [1]. Anche all'analisi dette valori soddisfacenti.

Gr. 0,1231 dettero gr. 0,1428 di CO^2 e gr. 0,0555 di H^2O, corrispondenti a gr. 0,0409 di C e gr. 0,0062 di H.

Gr. 0,1165 dettero cc. 28 di azoto secco a 11°,3 e 759 mm. = = corr. cc. 26,85 = gr. 0,03356 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^4H^7N^3O^3$
C=	33,19	33,10
H=	5,01	4,82
N=	28,81	28,96

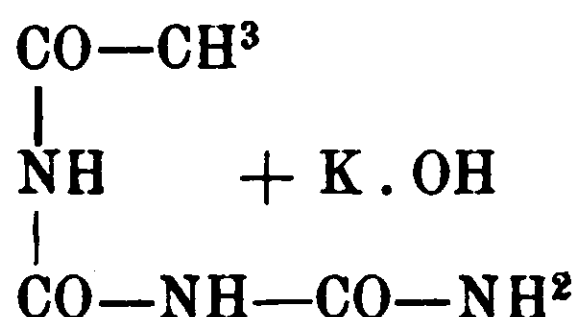
La separazione tra metildiossitriazina ed acetilbiureto, per mezzo della potassa alcoolica, mi indusse poi a studiare più dettagliatamente i derivati alcalini dell' acetilbiureto, che sono analoghi a quelli del biureto [2] e che descrivo in quel che segue.

Acetilbiureto potassico. — Aggiungendo alla soluzione concentrata di acetilbiureto (1 mol.) in alcool assoluto una soluzione, pure in alcool assoluto, di idrato potassico (1 mol.), dopo un istante tutto il liquido si rapprende in una massa di aghettini bianchi minutissimi. Raccolti alla tromba, lavati ripetutamente con alcool freddo e asciugati nel vuoto, formano una polvere cristallina bianca. Lasciato all'aria, l'acetilbiureto potassico assorbe un poco d' umidità e si decompone. È alquanto solubile in alcool bollente, da cui per raffreddamento cristallizza in aghetti laminari lucenti; peraltro nell'ebullizione si decompone in parte, come del resto fanno anche gli altri suoi derivati alcalini, e dà acetato potassico e biureto libero. È per questa ragione che fu applicato l' etere acetico per separare l'acetilbiureto indecomposto dalla metildiossitriazina.

[1] Gazz. chim. voi. XXVI, II, pag. 536 e L'Orosi vol. XIX, pag. 145.

[2] Ugo Schiff, (Reazione biuretica). L'Orosi voi. XIX, pag. 109.

La determinazione del potassio fu fatta tanto volumetricamente, mediante una soluzione normale decima di acido solforico, servendosi per indicatore del metılorange, quanto pesandolo allo stato di solfato. In entrambi i modi si hanno valori che corrispondono alla formula :

$$\begin{array}{l} CO-CH^3 \\ | \\ NH \qquad + K.OH \\ | \\ CO-NH-CO-NH^2 \end{array}$$

per la quale si calcola :

K % 19.40

I. gr. 0,0982 consumarono cc. 4, 9 di soluzione $\frac{N}{10}$ di acido solforico, corrispondenti a gr. 0,0191 di potassio.

II. gr. 0.1212 dettero gr. 0,0584 di solfato potassico, corrispondenti a gr. 0,02348 di potassio.

E sopra 100 parti :

	I.	II.
K=	19,46	19,37

Acetilbiureto sodico. — Operando colla soda alcoolica, com'è stato descritto per il composto potassico, dopo un momento tutto il liquido si rapprende in una gelatina translucida, che è impossibile di raccogliere puranco adoperando la tromba aspirante, ma evaporato e disseccato tutto nel vuoto, la massa bianca, apparentemente cristallina, che rimane si può triturare sotto alcool e si presta poi alla filtrazione.

Questo acetilbiureto sodico è alquanto impuro per carbonato di sodio, e ciò spiega il piccolo eccesso di sodio trovato.

Gr. 0,1275 dettero gr. 0,0511 di solfato sodico corrispondenti a gr. 0,01655 di sodio.

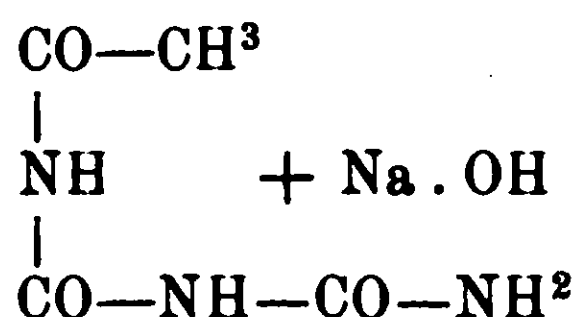
E sopra 100 parti :

Na = 12,98

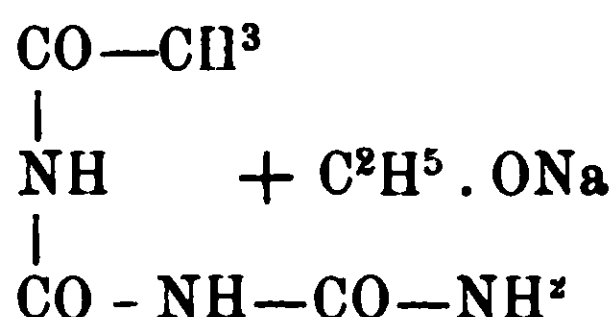
Per la formola

$$\begin{array}{l} CO—CH^3 \\ | \\ NH \qquad + Na.OH \\ | \\ CO—NH—CO—NH^2 \end{array}$$

si calcola

Na $^0/_0$ 12,48

Acetilbiureto etilo-sodico. — Questo composto si prepara aggiungendo alla soluzione concentrata di acetilbiureto (2 mol.) in alcool assoluto la quantità calcolata di sodio (1 mol.), sciolto esso pure in alcool assoluto. Dopo poco tempo si ha una massa gelatinosa quasi opaca che, raccolta alla tromba, lavata con alcool freddo ed asciugata nel vuoto, forma una polvere cristallina, solubile alquanto nell' alcool bollente e da cui cristallizza, per raffreddamento, in minutissimi aghettini.

La determinazione del sodio fu fatta coi due metodi usati per il composto potassico ed i valori trovati corrispondono alla formola:

$$\begin{array}{l} CO—CH^3 \\ | \\ NH \qquad + C^2H^5.ONa \\ | \\ CO-NH—CO—NH^2 \end{array}$$

per la quale si calcola:

Na $^0/_0$ 10,79

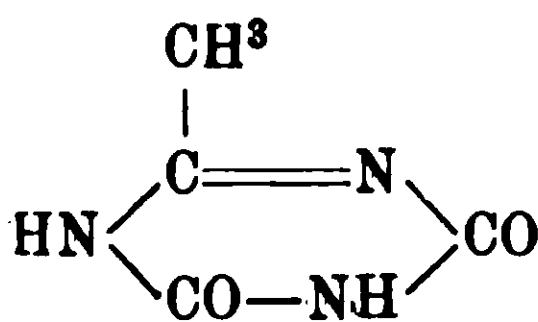
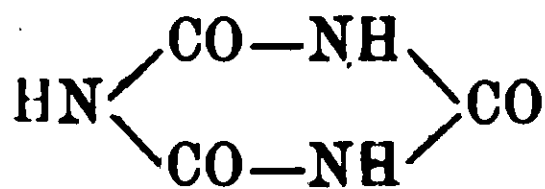
I. gr. 0,0662 consumarono cc. 3,15 di soluzione $\frac{N}{10}$ di acido solforico, corrispondenti a gr. 0,00724 di sodio.

II. gr. 0,1029 dettero gr. 0,0346 di solfato di sodio, corrispondenti a gr. 0,0112 di sodio.

E sopra 100 parti:

	I.	II.
Na=	10,94	10,89

1 derivati alchilici della metildiossitriazina si formano per azione d egli joduri alchilici sui composto argentico già da me descritto [1].
Non avendo grande quantità di sostanza a mia disposizione ho preferito far agire l'joduro di metile a caldo e l'joduro di etile a freddo; ma in entrambu i casi si hanno gli eteri della stessa forma, vale a dire coli' alchile legato all' azoto. Per quanto la metildiossitriazina si possa in certo qaal modo paragonare all'acido cianurico, appartenendo entrambe alle ossitriazine :

```
        CH3
        |
       ,C=====N,                  ,CO—NH,
   HN<          >CO           HN<        >CO
      `CO—NH´                    `CO—NH´
```

Metildiossitriazina — Acido cianurico

pure i risultati suddetti dimostrano che queste due sostanze si comportano in modo differente perchè, come risulta dalle ricerche di Ponomarew [2], facendo agire a caldo sul cianurato di argento gli joduri alchilici e in specialmodo l'joduro di metile si ottengono gli eteri della forma carbonilica, cioè coll'alchile legato all' azoto, mentre a bassa temperatura l'alchile si lega all'ossigeno dando gli eteri normali.

Metildiossitriazina metilica. — A gr. 2 di metildiossitriazina argentica, si aggiungono cc. 1 di joduro di metile (calc. cc. 0,6) e cc. 10 di alcool metilico e si scalda in tubo chiuso, per circa 4 ore. alla temperatura di 100°.

Dopo aver separato, per filtrazione, l'joduro di argento e lavato con un poco di alcool metilico caldo, si distilla l'alcool a bagno maria fino a secchezza. Si hanno così piccoli cristallini bagnati da un liquido siropposo di color rosso scuro per jodio libero; si tiene il tutto per un paio di giorni nel vuoto sopra la calce, indi si fa cristallizzare dall' acqua, decolorando il liquido con qualche bolla

(1) L'Orosi vol. XIX, pag. 79.
(2) Ber. vol. XVIII, II, pag. 3271.

di anidride solforosa. Il prodotto ottenuto, che è sempre un po' colorato in giallo, si purifica ulteriormente ricristallizzandolo dall'alcool, o meglio ancora dall'acqua, dopo averlo fatto bollire con carbone animale. Per raffreddamento della soluzione si depositano piccoli cristallini bianchissimi, che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione. Questo composto metilico è solubissimo nell'acqua e nell'alcool, meno nell'etere acetico, quasi niente nell'etere etilico.

Gr. 0,0888 di sostanza asciugata all'aria dettero cc. 20,1 di azoto secco a 19°,1 e 760 mm. = corr. cc. 17,78 = gr. 0,02348.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^4H^4(CH^3)N^5O^2 + H^2O$
N=	26,44	26,41

Gr. 0,1300 di sostanza asciugata all'aria perdettero a 100° gr. 0,0149 di H^2O.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
H^2O=	11,46	11,32

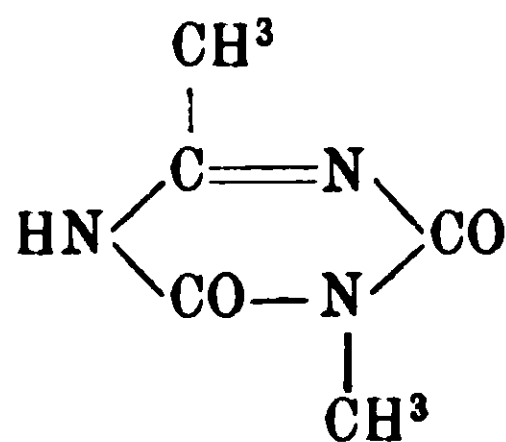
Gr. 0,1097 di sostanza essiccata a 100° dettero cc. 27,9 di azoto secco a 17°,9 e 759 mm. = corr. cc. 26,14 = gr. 0,03268.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^4H^4(CH^3)N^4O^2$
N=	29,79	29,78

Il derivato metilico fu decomposto con potassa acquosa concentrata e bollente, i gas raccolti nell'acido cloridrico diluito e quindi, dopo aver evaporato la maggior parte dell'acido, aggiunto cloruro platinico. Precipitò dapprima il cloroplatinato ammonico e nelle acque madri si trovò il cloroplatinato di metilamina, che fu riconosciuto al microscopio per la sua forma cristallina caratteristica.

Il metile è quindi legato all' azoto e al composto spetta perciò la formola seguente:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HN \langle \begin{array}{c} C = N \\ CO - N \end{array} \rangle CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Ritengo che il metile abbia la posizione indicata dallo schema, giacchè è più logico e più conforme ad altri fatti analoghi conosciuti l'ammettere che l'atomo di idrogeno in tal guisa sostituibile sia quello dell'NH situato fra i due gruppi carbonili. Siccome dai lavori dell'Andreocci [1] è dimostrato che l'acetiluretane agisce nella forma ordinaria carbonilica, speravo di poter avere una prova sicura di quanto ho ammesso, circa la costituzione di questo derivato metilico, facendo agire sull'acetiluretane la metilurea in luogo dell' urea; ma con la piccola quantità di metilurea di cui potevo disporre non sono riuscito a separare che acetilmetilurea.

Infatti: Gr. 3 di acetiluretane mescolati intimamente con gr. 1,60 di metilurea (calc. gr. 1,70) furono dapprima riscaldati in tubo chiuso a 140-145° per 7 ore senza che la reazione fosse avvenuta. Allora fu alzata la temperatura a 165-170° e si mantenne così per altre 9 ore, dopo di che la massa si rapprese per raffreddamento in minutissimi cristallini bianchi. Il prodotto ottenuto è solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, nella benzina e nell'etere acetico, un po' meno nell'etere etilico, insolubile nella ligroina.

Si scioglie tutto in poca acqua, si decolora con carbone animale e si concentra a piccolo volume. Per raffreddamento cristallizza una sostanza bianca in pagliette micacee fusibili a 179-180° e dalle acque madri, portate quasi a secco, si ha un' altra quantità della stessa sostanza, però un po' meno pura. Scaldata con acido solforico concentrato e alcool dà un forte odore di etere acetico.

La determinazione di azoto dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1342 dettero cc. 28,6 di azoto secco a 15°,3 e 759 mm. =
= corr. cc. 27,04 = gr. 0,0338.

(1) Annali dell'Istituto Chimico di Roma (1890-1891), pag. 386-387 e R. Accad. Lincei vol. V, *b*, pag. 115; vol. VI, *b*, pag. 209 ecc.

Gr. 0,1115 dettero cc. 23,8 di azoto secco a 15°,1 e 754 mm. =
= corr. cc. 23,38 = gr. 0,02798.

E sopra 100 parti :

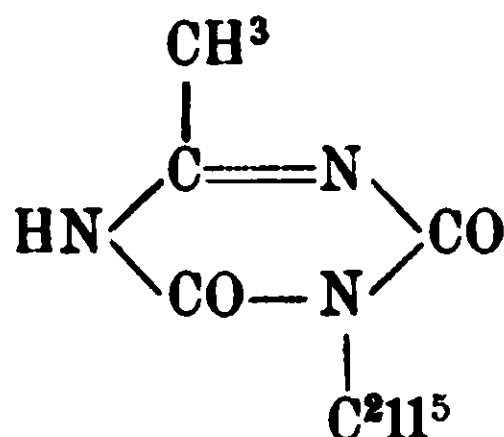
N= 25,19
25,09

Questi valori e le proprietà del composto coincidono con quelli della *acetilmetilurea*, già ottenuta e descritta da Hoffmann [1] e per la quale si calcola :

N °/₀= 25,00

Metildiossitriazina etilica. — Gr. 1,5 di metildiossitriazina argentica e cc. 8 di joduro di etile furono posti in un matraccio ben tappato e tenuto in un bagno di acqua fredda per 24 ore. Il sale di argento lentamente ingiallisce per formazione di joduro di argento. Si lascia quindi evaporare lentamente l'eccesso di joduro di etile e la sostanza rimasta si esaurisce con alcool caldo non oltrepassando i 40° circa; si separa l'joduro di argento, si distilla a pressione ridotta la maggior parte dell'alcool ed il rimanente si porta a secco tenendolo nel vuoto. Si hanno così piccoli cristallini perfettamente bianchi, bagnati da una piccola quantità di un liquido siropposo giallino che si asporta mediante poco alcool freddo. Il derivato etilico, così ottenuto, è molto solubile nell'alcool, assai poco nell'etere acetico e fu decomposto, per mezzo della potassa, nel modo descritto per il corrispondente derivato metilico. Anche in questo caso si ebbe, dapprima, del cloroplatinato ammonico e, in seguito, del cloroplatinato di etilamina che fu riconosciuto anche esso al microscopio per la forma cristallina.

Anche la parte siropposa che bagnava i cristalli, decomposta nello stesso modo, dette cloroplatinato di etilamina. L'etile è quindi legato all'azoto, ed al composto etilico, analogamente a quello metilico, spetta la formola :

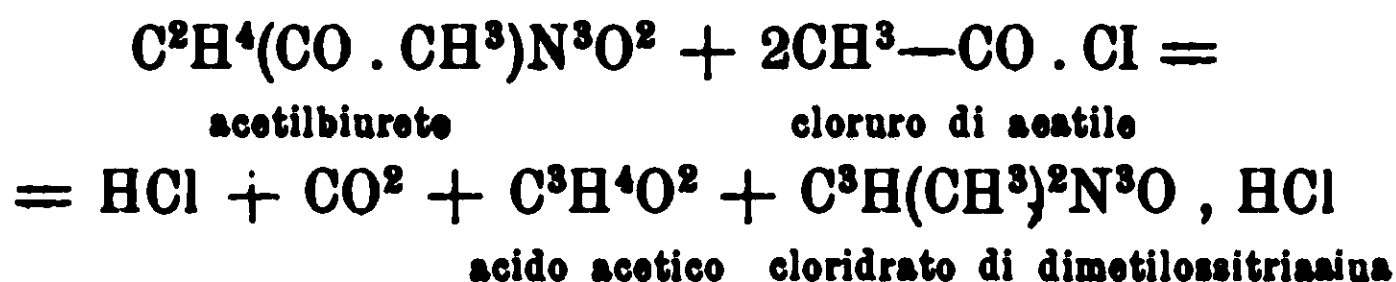
```
        CH³
        |
       C====N
      /      \
  HN<          >CO
      \      /
       CO—N
          |
         C²H⁵
```

[1] Ber. vol. 14, pag. 2725 e vol. 15, pag. 409.

Per la piccola quantità di sostanza che avevo a disposizione non ho ho potuto farne l'analisi; ma la formazione di etilamina prova con sicurezza che si trattava del derivato etilico.

DIMETILOSSITRIAZINA.

Più in alto è stato accennato ad un composto ottenuto nel tentativo di eliminare acqua dall'acetilbiureto per mezzo del cloruro di acetile. Tale composto è il *cloridrato di dimetilossitriazina* formato secondo l'equazione:

$$\underset{\text{acetilbiureto}}{C^2H^4(CO . CH^3)N^3O^2} + \underset{\text{cloruro di acetile}}{2CH^3—CO . Cl} =$$

$$= HCl + CO^2 + \underset{\text{acido acetico}}{C^3H^4O^2} + \underset{\text{cloridrato di dimetilossitriazina}}{C^3H(CH^3)^2N^3O , HCl}$$

Cristallizza in aghi molto solubili nell'acqua, e lentamente evaporato coi cloruro platinico dà grossi prismi di color arancione della composizione $(C^3H^7N^3O , HCl)^2 . PtCl^4 + 4H^2O$.

Spostando l'acido cloridrico con un eccesso di acido solforico diluito cristallizza un *solfato* della composizione $C^5H^7N^3O , SO^4H^2$; ma che può, in date condizioni, cristallizzare anche con una molecola di acqua.

Il cloridrato, decomposto colla quantità calcolata di carbonato sodico, dà la *base libera* in grossi cristalli prismatici della decomposizione $C^5H^7N^3O + H^2O$ e che si decompongono con parziale fusione al di sopra di 260°.

Essa sposta l'acido carbonico dal carbonato sodico formando il *sale sodico* in aghi bianchi, molto solubili nell'acqua ed alquanto anche nell'alcool ed aventi la composizione $C^5H^6N^3O . Na + 2H^2O$.

Coll'idrato baritico si ha il corrispondente *sale di bario* in aghi setacei splendenti, solubilissimi in acqua e della composizione $(C^5H^6N^3O)^2 . Ba + 7H^2O$.

Aggiungendo, poco alla volta, alla soluzione acquosa calda (60° circa) della base, o di un suo composto, un piccolo eccesso di bromo, ed agitando fortemente, il bromo viene assorbito, mentre precipita un composto trisostituito della composizione $C^5H^4Br^3N^3O + H^2O$ in pagliette micacee perfettamente bianche.

Il cloridrato della dimetilossitriazina si forma pure riscaldando coll'oesicloruro di fosforo una mescolanza ben secca, a proporzioni equimolecolari, di acetilurea e di acetamide e spero di ottenerlo pure per azione dell'acetamidina sull'acetilurea, sperimento di cui sono ora occupato.

Firenze. Istituto di Studi Superiori.

Semplificazione dell' analisi elementare organica;

nota di M. DENNSTEDT.

(Giunta il 9 agosto 1897).

I metodi di analisi elementare organica che sono oggidì generalmente in uso, hanno raggiunto un alto grado di complicazione, che si rende in ispecial modo manifesta, quando, oltre i soliti elementi dei composti organici (C, H, N) si debbano determinare anche gli alogeni e lo solfo.

Fin dal 1864 Warren [1], diede un metodo per determinare con una sola operazione, oltre il carbonio e l'idrogeno, anche il clero e lo solfo. Egli eseguiva la combustione in tubo aperto e in corrente di ossigeno; l'agente trasportatore dell'ossigeno era amianto impregnato di ossido di rame; il cloro delle sostanze clorurate veniva trattenuto dell'ossido di rame bruno, preparato con particolare cura e scaldato intorno a 350° entro speciale scompartimento di ferro; per le sostanze solforate si fissava lo solfo in modo analogo, impiegando il perossido di piombo.

Dopo la combustione, in cui si raccolgono e pesano, come al solito, l' acqua e l' acido carbonico, si estraeva tutto il contenuto del tubo con acido nitrico diluito nel primo caso (determ. cloro) e con una soluzione satura di bicarbonato potassico nel secondo; nei liquidi così ottenuti si determinavano poi il cloro e l'acido solforico coi noti metodi.

Warren non tentò la determinazione contemporanea del cloro e

[1] Z. f. analyt. Chem. 5, 169.

dello solfo; però la sua speranza, che questo metodo venisse preferito a tutti gli altri, non si verificò. Infatti il processo non è molto più semplice di quando si determinano il cloro e lo solfo dopo la combustione nei soliti modi, e solo può sperare una più larga applicazione del metodo, quando esso, pur dando risultati di sufficiente esattezza, non necessiti cure più minuziose o maggior tempo di una comune combustione.

Il metodo seguente parmi rispondere alle esigenze sopra esposte, esso permette di determinare con una sola operazione oltre che l'idrogeno e il carbonio, il cloro e lo solfo, sia o non sia presente l'azoto; esso poi va egualmente bene anche per determinare isolatamente uno dei detti elementi.

La combustione si effettua in tubo aperto, in corrente di ossigeno; come trasportatore di questo agente non può impiegarsi però l'asbesto all'ossido di rame, secondo Warren, nè l'asbesto platinato, piò tardi usato da Kopfer [1], perchè ambedue trattengono il cloro e lo solfo. Solo può servire la spugna di platino molto porosa che si ottiene in modo semplicissimo calcinando un qualsiasi cloroplatinato organico; io ho impiegato quello di piridina; uno strato di 6 a 8 em. di lunghezza è più che sufficiente; ne bastano quindi pochi grammi.

Poichè la combustione si effettua fin da principio in corrente di ossigeno, occorre moderare il calore, che non deve mai esser portato fino al rosso chiaro. Io mi sono quindi emancipato da ogni forno a combustione, e per riparare il tubo di vetro adopero una semplice doccia di ferro lunga circa 80 centimetri a sezione semicircolare, internamente foderata con un solo strato di cartoncino d'amianto.

La doccia riposa su cinque semplicissimi supposti minuti di un piede e tagliati in una robusta lamiera di ferro, i quali portano alla loro parte superiore un intaglio in cui entra con precisione la doccia di ferro. Questi supposti hanno circa 19 cm. di altezza e son larghi alla base 10 cm. e alla sommità 6 cm.; essi servono anche come riparo o schermo dal calore per le parti del tubo che si debbono mantenere freddo, e possono essere spostati o tolti a seconda del bisogno.

(1) Z. f. analyt. Chem. 17, 1.

Lo strato di spugna di platino, lungo da 6 a 8 cm., si trova circa metà del tubo a combustione, il quale ha una lunghezza di circa 83 cm.; la spugna è trattenuta a suo posto da piccoli tappi di rete di platino. Il tubo si riscalda con due lampade Toche [1] a fiamma lineare, e per concentrare il calore si fa uso di un coperchio di latta incurvata e ricoperta internamente di cartoncino d'amianto; questi riflettori ideati da Fritsch [2] si dimostrarono di grande utilità pratica.

L'andamento della combustione è il seguente: Introdotti nella parte anteriore della canna i reagenti di assorbimento che saranno più avanti descritti, ed attaccato il tubo a cloruro di calcio e l'apparecchio a potassa, si introduce dalla parte posteriore la sostanza contenuta in navicella di platino o di porcellana, e la si pone più o meno vicino alla spugna di platino a seconda che essa è più o meno scomponibile o volatile. Si scaccia quindi l'aria dall'apparecchio con una rapida corrente di ossigeno, che per tutta la durata dell'operazione si regola in modo da poter contare comodamente le bolle nell'apparato a potassa. Si accendono quindi ambedue le lampade sotto la spugna di platino e non appena questa comincia ad arroventarsi si riscalda la parte posteriore del tubo con una fiamma Bunsen in vicinanza del turacciolo; questo per evitare il deposito di traccie di sostanza organica in quella posizione, deposito che può avvenire per diffusione malgrado la corrente di ossigeno in senso contrario.

Con un quarto becco Bunsen si riscalda finalmente con precauzione la navicella; la combustione della sostanza si effettua per solito assai regolarmente purchè si abbia cura di mantenere l'ossigeno in eccesso, con forte incarbonimento. Non appena la carbonizzazione è completa non occorre più nessuna precauzione; si riscalda a tutta fiamma e si copre la metà posteriore del tubo con un riflettore; la combustione va da sè in modo sorprendentemente rapido e si completa avanzando di tempo in tempo il becco verso la parte anteriore.

Pel buon esito della combustione è di grande importanza che l'ossigeno sia costantemente in eccesso; questa condiziono nel caso

(1) Z. f. angew. Chem. 1892, 285.

(2) Ann. d Chem. 294, 83.

in cui si abbiano sostanze volatili non può raggiungersi che con un riscaldamento molto prudente; in caso di difetto di ossigeno può accadere che della sostanza non bruciata si depositi sul platino originando delle lievi esplusioni che sono però senza pericolo. Basta però un poco di cura e di pratica per evitare questo inconveniente.

Il timore di esplosioni che indusse Warren a riempire tutto il tubo con asbesto platinato è affatto infondato; solo per le sostanze molto volatili è necessario riparare del calore in qualche modo, p. es. con carta d'amianto, la parte posteriore del tubo. Per questo riguardo rimando alla descrizione di Zeilkowsky e Lepéz [1] che esponendo il loro metodo per la determinazione degli alogeni e dello solfo nelle sostanze organiche, per combustione in corrente di ossigeno, danno delle norme pratiche, utili anche pel mio metodo.

Se la sostanza contiene azoto, una parte di esso brucia trasformandosi in biossido di azoto; per trattenere questo corpo si introducono nella parte anteriore del tubo due navicelle contenenti perossido di piombo, che si scaldano a circa a 150°. La seconda navicella non mostra quasi nessun aumento (un milligrammo al più); se ne mette una terza, il suo peso non varia affatto. Per regolare la temperatura non è necessario nessuna precauzione, come dicono per es. Warren e Kopfer; basta accendere sotto una piccola fiamma e sovrapporre al tubo un riflettore; quando non si può toccare il tubo col dito che per un istante, si è raggiunta la temperatura giusta. Io ho sempre pesato tutte queste navicelle prima e dopo la combustione; la pesata si effettua in tubetti di vetro numerati, muniti ad un estremo di due piccoli piedi onde poterli posare comodamente sulla bilancia.

Per assicurarmi che l'aumento di peso del perossido di piombo è dato soltanto dal biossido di piombo, l'ho sottoposto ad estrazione con alcool al 33 per cento, il quale scioglie facilmente e completamente il nitrato di piombo. L'acqua non si può impiegare perchè causa la formazione di sali basici. Se si porta la soluzione alcoolica a 100 cc. e se ne evapora a b. m. una parte aliquota in capsula di platino tarata, si secca a 100° e si ripesa, l'aumento

(1) Z. f. analyt. Chem. 1885, 605

calcolato per 100 cc. dà la quantità di nitrato formatosi, che sta in assoluto accordo coll'aumento di peso dalla navicella.

Nel caso in cui la sostanza da analizzarsi contenga soltanto carbonio ed idrogeno (ossigeno) basta un tubo di 50-60 cm. di lunghezza. Onde adoperare sempre la stessa canna per tutti i casi io faccio sempre uso di un tubo lungo alcuni centimetri di più della doccia già citata di 80 cm. Basta accendere, oltre che una fiamma nella parte anteriore del tubo, per mantenerlo a circa 150^0, un'altra vicino al turacciolo, onde evitare la condensazione di una parte dell'acqua.

Se la sostanza contiene oltre che carbonio, idrogeno, (ossigeno) anche un alogeno, lo si assorbe con argento molecolare contenuto in navicella di argento. Queste navicelle sono fatte in modo molto semplice con lamina di argento ripiegata, hanno una lunghezza di 6-8 cm., e sono munite di un manico di filo di argento. Due di queste navicelle si introducono nella canna a combustione, distanti pochi centimetri dalla spugna di platino, e si riscaldano con una piccola lampada Teklu a fiamma lineare verso 200-300^0; per concentrare il calore si sovrappone un riflettore. La temperatura non deve eseer tanto alta da fondere il sale argentico, giacchè in tal caso le navicelle aderiscono al vetro e nel ritirarle si possono avere delle perdite. Quasi tutto l'alogeno vien fissato dalla prima navicella; nella seconda si trova al minimo $^1/_{19}$ della quantità totale; se si aggiunge una terza navicella questa non aumenta affatto. L'aumento in peso delle navicelle di argento dà la quantità dell'alogeno. I risultati sono assolutamente esatti; io voglio però limitarmi a dare per ultimo soltanto un esempio di analisi di uno dei casi più complicati. La determinazione completa dà quindi quattro pesate più di una comune combustione.

Se trovasi presente anche l'azoto, si trattiene il biossido che si forma in due navicelle con perossido di piombo nel modo più sopra descritto, solo che non occorre pesarle.

Se la sostanza contiene oltre il carbonio, l'idrogeno, (ossigeno) solfo soltanto si opera esattamente nello stesso modo, solo che si debbono pesare anche le navicelle col perossido di piombo.

La maggior parte dello solfo brucia ad acido solforico nella corrente di ossigeno, sulla spagna di platino. La quantità di solfo così ossidata si avvicina alla totalità dello solfo contenuto nella

sostanza e dipende dalla quantità dell'ossigeno eccedente dorante la combustione e da quella dell'acqua. L'acido solforico è trattenuto completamente dalle due navicelle coll'argento, l'aumento devesi calcolare come SO_4. Un'altra parte di solfo, ordinariamente ascende a $^1/_4$ o $^1/_5$, brucia soltanto fino ad SO_2 e viene trattenuto completamente dal perossido di piombo; l'aumento di peso di queste doe navicelle è a calcolarsi come SO_2.

Anche le determinazioni di solfo sono completamente esatte.

Qualora la sostanza solforata contenga ancora azoto, il biossido di azoto che si forma viene assorbito dalle due navicelle a perossido. Si dovrà in questo caso, estrarre il perossido di piombo con alcool al 33 per cento, in cui il solfato di piombo è completamente insolubile, portare il liquido a 100, evaporarne una parte aliquota e riferire alla totalità del volume il residuo trovato. La quantità di nitrato di piombo ottenuta, dà la quantità di NO_2 che devesi sottrarre dall'aumento delle navicelle di perossido. Il resto dell'aumento si calcola in SO_2.

Quantunque i risultati sieno del tutto esatti, pure si può controllare ancora l'analisi estraendo le navicelle al perossido di piombo con una soluzione satura di bicarbonato potassico per 24 ore. Si può quindi portare a 100 cc. e, per evitare i lavamenti, filtrarne una parte aliquota e sottoporla ad una determinazione di solfo. Ma poichè il liquido filtra facilmente, si può anche filtrare tutto il liquido e dopo conveniente lavatura. acidificare con acido cloridrico e precipitare con cloruro di bario. Secondo le mie esperienze risulta però affatto superflua questa doppia determinazione dello solfo, giacchè la prima dà numeri dei tutto esatti.

Operazione assai facile è pure la determinazione contemporanea di solfo ed alogeno, oltre il carbonio e l'idrogeno.

A questo scopo si mettono due navicelle di argento e due con perossido di piombo, naturalmente tutta pesata.

Le navicelle di argento trattengono tutto l'alogeno e la maggior parte dello solfo, anzi quasi la totalità, come solfato di argento. Il loro aumento di peso risulta quindi dall'alogeno e da SO_4; l'aumento di peso del perossido di piombo è costituito da SO_2. La separazione dell'alogeno dallo solfo si fa molto semplicemente nel modo seguente: le navicelle ripesate dopo la combustione si introducono in tubi di assaggio stretti, si ricoprono di una soluzione

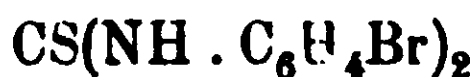
diluita di cianuro potassico e si lasciano a sè per alcune ore dopo aver chiuso i tubi con un tappo. Il sale argentico alogenato e il solfato argentico passano in soluzione. Il liquido filtrato, colle acque di lavamento viene con precauzione acidificato con acido cloridrico, l'acido cianidrico viene eliminato per evaporazione sotto cappa aspiratrice; in questa operazione il sale alogenico dell'argento si agglomera e può esser facilmente tolto per filtrazione. Nel filtrato finalmente si precipita l'acido solforico col cloruro di bario. La quantità di acido solforico così ottenuta e quella di SO_2 avuta dall'aumento di peso delle navicelle col perossido di piombo, danno esattamente la quantità totale di solfo.

Sottraendo dall'aumento di peso delle navicelle di argento la quantità di solfo in esse trovata, calcolata come SO_4, si ottiene il peso dell'alogeno. Anche questo dato raggiunge una soddisfacente precisione.

Io ho anche provato a pesare il sale alogenico di argento precipitandolo dalla soluzione nel cianuro potassico con acido nitrico; non ho però avuto risultati esatti, anzi per motivi non ben chiariti ho sempre ottenuto troppo alogeno. Inoltre in questo caso, il filtrato, prima di precipitare l'acido solforico, deve esser più volte evaporato con acido cloridrico.

L'ultimo e più complicato caso è quello in cui la sostanza contiene oltre il carbonio e l'idrogeno, (ossigeno), un alogeno, lo solfo e l'azoto. In quest'ultimo caso le navicelle col perossido di piombo oltre l'anidride solforosa fissano anche il biossido di azoto; si deve quindi trattarle con alcool al 33 per cento, diluire a 100 cc. evaporare una parte aliquota del liquido, calcolare il nitrato di piombo trovato in NO_2 e riferire i numeri alla totalità del liquido esaminato; si deve sottrarre quindi la quantità totale di NO_2 dall'aumento in peso delle navicelle; il resto dell'aumento è dato da SO_2.

Come esempio di questo caso più complicato serva la seguente analisi della *p-bromofenilsolfourea*

$$CS(NH \cdot C_6H_4Br)_2$$

Sostanza impiegata: 0,2027

Trovato: $H_2O = 0,0511$

$H = 0,005677 = 2,80$ per cento

Trovato : $CO_2 = 0,3006$

$C = 0,081982 = 40,44$ per cento

Aumento della prima navicella di argento	=	0,1176
„ „ seconda „ „	=	0,0080
$SO_4 + Br$	=	0,1256

Aumento della prima navicella a perossido	=	0,01590
„ „ seconda „ „	=	0,00100
$NO_2 + SO_2$	=	0,01690

Nitrato di piombo in 94,2 ccm.		0,0353
„ „ „ 100 „		0,0382

NO_2 risultante . . . . . . = 0,01061

$NO_2 + SO_2$ . . . . = 0,01690

NO_2 . . . . = 0,01061

$SO_2 = 0,00629$

$S = 0,003145 = 1,55$ per cento

$BaSO_4 = 0,0998$

$SO_4 = 0,04112$

$S = 0,01391 = 6,76$ per cento

$S = 8,31$ per cento

$SO_4 + Br = 0,12560$

$SO_4 = 0,04112$

$Br = 0,08448 = 41,67$ per cento

Calc. per cento parti:	H 2,59,	C 40,31,	S 8,29,	Br 41,45
Trovato	H 2,80,	C 40,44,	S 8,31,	Br 41,67

Per ultimo enumererò qui i vantaggi del processo suddescritto: risparmio di tempo, di materiale, di gas, superfluità dei forni a combustione e di un particolare spazio per la combustione. L'analisi può farsi su qualsiasi tavola da lavoro, col riparo di una sem-

plice asse, non necessita neppure speciale attenzione, cosicchè si possono proseguire intanto anche gli altri lavori di laboratorio. Una volta avviata la combustione, tutto il lavoro si riduce ad avanzare di tempo in tempo, ogni circa 10 minuti, la lampada che serve alla combustione, di alcuni millimetri. Si ha pure un grande risparmio nei tubi; io ho eseguito fino a 25 combustioni collo stesso tubo. Finalmente è da ascriversi tra i vantaggi la grande esattezza del metodo.

Esprimo qui i miei ringraziamenti al dottor Göhlich che mi ha prestato l'assidua opera sua nella preparazione del metodo.

Quantunque gli oggetti di ferro necessari per il processo descritto sieno così semplici che qualunque fabbro può costruirli, pure la casa Kaehler e Martini in Berlino, Wilhelmstrasse 50, può fornirli, ed inoltre può dare anche gli altri oggetti necessari, come navicelle di argento, tubi di vetro per pesare ecc. ecc.

Amburgo, giugno 1897.

Sul potere rifrangente e dispersivo del silicio nei suoi composti;

nota di GINO ABATI.

(Estratto dalla tesi di laurea in Chimica e Farmacia).

(*Giunta il 12 giugno 1897*).

Lo studio del potere rifrangente e dispersivo del silicio nei suoi composti si presenta oltremodo interessante per le grandi analogie che esistono fra il silicio ed il carbonio. Però, fino ad ora le combinazioni del silicio sono state poco studiate da questo punto di vista. Se si tolgono alcune varietà di silice e di acido silicico naturali, nella letteratura non si trova che il cloruro di silicio studiato da Haagen e da Gladstone, il bromuro di silicio studiato da Thorpe e il silicato etilico normale studiato pure da Gladstone.

Riassumo nella tabella seguente i risultati esposti dai citati autori:

	Sostanza	Peso molecolare	Temperatura	Densità	μ_A	μ_D	μ_F	μ_H	R_A	$R-R_A$	Sperimentatori
I.	$SiCl_4$	170	—	—	—	—	—	—	(45,93)	2,27	Haagen
II.	"	"	10°,5	1,504	1,4156	1,4207	—	1,4360	47,11	2,32	Gladstone
III.	"	"	14°,0	1,4987	1,4139	—	1,4248	1,4334	47,09	2,22	"
IV.	Br_4Si	348	15°,5	2,7906	1,5586	—	1,5794	1,5988	69,66	5,02	Thorpe
V.	$Si(OC_2H_5)_4$	208	20°,0	0,9320	1,3781	1,3821	—	1,3940	84,38	—	Gladstone

Se adesso dal valore ottenuto con la formula *n* e per la riga A dello spettro solare si calcola il potere rifrangente atomico del silicio adottando per le rifrazioni atomiche degli elementi i valori C=9,9, O=2.9, Cl = 9,8, Br = 15,3 di Gladstone si hanno i seguenti numeri:

II.	$SiCl_4$	= 7,93
III.	"	= 7,91
IV.	$SiBr_4$	= 8,46
V.	$Si(OC_2H_5)_4$	= 7,18

Come si vede già dai pochi suoi composti fin qui studiati il silicio presenta delle notevoli differenze nel potere rifrangente atomico a seconda degli elementi con i quali è combinato. Questo fatto potrebbe avere delle interessanti applicazioni nello studio della costituzione chimica dei composti del silicio.

Io ho cercato col presente lavoro di portare un contributo a tale questione. A questo scopo oltre che aver ripetuto le determinazioni sopra il cloruro e il bromuro di silicio, ho esaminato il silicio etile, il silicato

metilico normale, il silicato propilico normale e il disilicato esapropilico per la prima volta preparato. Ho fatto inoltre le determinazioni sopra alcune soluzioni di acido silicico colloidale.

Le determinazioni sono state fatte rispetto alle righe H_α, H_β, H_γ e D col metodo delle minime deviazioni prismatiche per mezzo di un eccellente spettrometro di Hildebrand di proprietà del prof. Nasini che dava l'approssimazione di 5''.

I pesi specifici son riferiti all'acqua a 4° e le pesate ridotte al vuoto. Per l'acido silicico in soluzione il potere rifrangente specifico venne calcolato con la nota formula

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100-p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta, rispetto alla formula n o n^2, R' è quella corrispondente alla soluzione, R'' quella del solvente, p il percentuale di sostanza disciolta.

Le dispersione venne calcolata secondo la nota formula

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d}$$

Per il calcolo della rifrazione atomica del silicio sono stati adottati i seguenti numeri:

Rifrazioni atomiche per la riga H_α	$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2) d}$
Carbonio C	5	2,48
Idrogeno H	1,3	1,04
Ossigeno alcoolico O'	2,8	1,58
Ossigeno aldeidico O''	3,4	2,34
Cloro Cl	9,8	6,2
Bromo Br.	15,3	8,95

Cloruro di silicio ($SiCl_4$).

Il cloruro di silicio adoperato nel presente lavoro proviene dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino; esso era limpido e incoloro, e aveva il punto di ebollizione a 58°. La porzione adoperata per la determinazione del potere rifrangente è stata distillata a parte, e alla temperatura costante di 58° (colonna nel vapore).

$$\mu_{H_\alpha} = 1,41019 \qquad \mu_D = 1,41257$$

$$\mu_{H_\beta} = 1,41829 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1,42306$$

$$d_4^{22,9} = 1,47556 \; ; \; \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,277989 \; : \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 47,258$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,167978;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 28,55 \; ; \; \frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0,008722.$$

Potere rifrangente del silicio secondo $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 8,06$

Potere rifrangente del silicio secondo $\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 4,47$

Bromuro di silicio (Br_4Si).

Il bromuro qui adoperato proviene dalla fabbrica Dr. H. König e C. di Lipsia; era limpido e incoloro: la temperatura (corr.) del punto di ebollizione era di 153°,4 alla pressione di 774,4 mm. (ridotta a 0°).

$$\mu_{H_\alpha} = 1,55820 \qquad \mu_D = 1,56267$$

$$\mu_{H_\beta} = 1,57410 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1,58370$$

$$d_4^{23,5} = 2,77227 \; ; \; \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,20153 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 70,07$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,11632 \; ;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 40,48 \; ; \quad \frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0,009198$$

Potere rifrangente del silicio secondo $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 8,87$

Potere rifrangente del silicio secondo $\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 4,68$

Silicio-etile $Si\begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$.

Venne ottenuto col metodo di Friedel e Craft [1] facendo reagire in tubi chiusi zincoetile e cloruro di silicio.

Secondo le prescrizioni dei citati autori 2 ore a 160° dovrebbero bastare a completare la reazione, io però trovai che dopo questo tempo esistevano ancora delle notevoli porzioni di cloruro di silicio e di zincoetile inalterati, solo dopo un riscaldamento a 170° per 12 ore la reazione era completa.

Il prodotto della reazione venne poi frazionato per distillazione e la porzione bollente a 150°-160° liberata da qualche poco di cloruro di silicio agitandola in soluzione eterea con idrato di potassio. Separata dal liquido alcalino, evaporato l'etere, e asciugata sul cloruro di calcio si è purificata con un'altra distillazione frazionata.

Il silicio-etile così ottenuto è un liquido limpido incoloro che bolle a 153° (corr.).

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1524 di sostanza fornirono gr. 0,3746 di CO_2 e gr. 0,1855 di H_2O.

[1] Liebig's Annalen **127**, pag. 31.

Cioè per 100 parti :

	trovato	calcolato per $Si(C_2H_5)_4$
C=	67,03	66,66
H=	13,52	13,88

Le determinazioni di potere rifrangente vennero eseguite sopra due campioni di silicio-etile provenienti da due preparazioni separate eseguite con lo stesso metodo; la combustione riportata è stata fatta con il II campione.

I.

$$\mu_{H_\alpha} = 1{,}42479 \qquad \mu_{D_\alpha} = 1{,}42715$$

$$\mu_{H_\beta} = 1{,}43325 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{,}43826$$

$$d_4^{22,3} = 0{,}76819 \;;\quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{,}55297 \;;\quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{,}33271$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 79{,}628 \;;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 47{,}91$$

Potere rifrangente atomico del silicio secondo la formula $\begin{cases} n = 13{,}628 \\ n^2 = 7{,}27 \end{cases}$

II.

$$\mu_{H_\alpha} = 1{,}42389 \qquad \mu_D = 1{,}42628$$

$$\mu_{H_\beta} = 1{,}43221 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1{,}43721$$

$$d_4^{22,7} = 0{,}7689 \;;\quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{,}55129 \;;\quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{,}33179$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 79{,}386 \;;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 47{,}777$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0{,}017323$$

Potere rifrangente atomico del silicio secondo la formula $\begin{cases} n = 13{,}38 \\ n^2 = 7{,}13 \end{cases}$

Silicato metilico normale $Si(OCH_3)_4$.

Questo etere venne preparato secondo il processo generale di preparazione degli eteri silicici di Ebelmen [1] e Friedel e Craft [2]; cioè azione dell' alcool metilico sopra il cloruro di silicio. Per distillazione frazionata si ottiene puro ed è un liquido che bolle a 120°-122°.

All'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2093 di sostanza diedero gr. 0,240 di CO_2 e gr. 0,1375 di H_2O.

Per 100 si ha :

	trovato	calcolato per $Si(OCH_3)_4$
C	31,27	31,57
H	7,30	7,89

Le determinazioni di indice di rifrazione diedero :

$$\mu_{H_\alpha} = 1,36597 \qquad \mu_D = 1,36773$$

$$\mu_{H_\beta} = 1,37177 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1,37509$$

$$d_4^{22} = 1,028037 \; ; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,35598 \; ; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,21787$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 54,109 \; ; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 33,09$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0,008871$$

Potere rifrangente del silicio secondo la formula $\begin{cases} n = 7,31 \\ n^2 = 4,37 \end{cases}$

Silicato propilico normale $Si(OC_3H_7)_4$.

Preparato con lo stesso processo del precedente silicato metilico per azione dell' alcool propilico normale sopra il cloruro di silicio.

(1) Liebig's Annalen 57, 331.
(2) " " 136, 302.

In questa reazione si formano, come anche nella precedente, diversi eteri silicici; quello che corrisponde al silicato propilico normale $Si(OC_2H_7)_4$ venne isolato dalla frazione bollente fra 225°-250°, la quale nuovamente rettificata diede questo composto sotto forma di un liquido che bolle a 225°-227°; all'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2036 di sostanza diedero gr. 0,4108 di CO_2 e gr. 0,1954 di H_2O.

II. gr. 0,216 di sostanza diedero gr. 0,4361 di CO_2 e gr. 0,1971 di H_2O.

III. gr. 0,1814 di sostanza diedero gr. 0,3652 di CO_2 e gr. 0,177 di H_2O.

Perciò si ha per 100:

	trovato			calcolato per $Si(OC_3H_7)_4$
	I.	II.	III.	
C	55,02	55,06	54,90	54,54
H	10,66	10,14	10,84	10,60

Le determinazioni di indice di rifrazione hanno dato i seguenti valori:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,39957 \qquad \mu_{H_D} = 1,40159$$

$$\mu_{H_\beta} = 1,40636 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1,41024$$

$$d_4^{22,7} = 0,9158\ ; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,43630\ ; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,26444$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 115,18\ ; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 69,81$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0,01165$$

Potere rifrangente atomico del silicio secondo la formula $\begin{cases} n = 7,58 \\ n^2 = 4,61 \end{cases}$

Silicato etilico normale $Si(OC_2H_5)_4$.

Riporto qui i valori ottenuti da Gladstone per questa sostanza ricavando il valore di n della nota formula di Cauchy $n=A+\frac{B}{\lambda^2}$

$d_4^{20}=0,9320$; $A=1,3722$; $B=0,34348$; $\mu_{H_\alpha}=1,38017$; $\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0,4079$;

$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=84,84$; potere rifrangente del silicio per la formula $n=7,64$.

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=0,24289\,;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=50,52$$

potere rifrangente atomico del silicio per $n^2=3,56$.

Disilicato esapropilico $Si_2O(OC_3H_7)_6$.

Fra i prodotti della reazione precedente fra alcool propilico normale e cloruro di silicio ho ottenuto una notevole porzione bollente circa ai 350°.

Questa frazione venne ridistillata a pressione ridotta: potei così isolare un liquido denso che bolliva a 195° alla pressione di 20 mm. Questa sostanza che all'analisi mostrò essere un disilicato esapropilico è un liquido limpido incoloro; viene decomposto dall' acqua più difficilmente dei silicati normali.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,199 di sostanza diedero gr. 0,3725 di CO_2 e gr. 0,196 di H_2O.

Per 100 si ha:

	trovato	calcolato per $Si_2O(OC_3H_7)_6$
C	51,05	50,70
H	9,82	9,86

Ho fatto anche due determinazioni di peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzolica.

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare per $Si_2O(OC_3H_7)_6$
I.	1,037	0°,11	0,1071	45,6
II.	1,507	0°,18	0,1194	50,86

	Peso molecolare trovato	calcolato per $Si_2O(OC_3H_7)_6$
I.	457	426
II.	410	

Le determinazioni di potere rifrangente diedero i seguenti valori:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,40566 \qquad \mu_D = 1,40759$$
$$\mu_{H_\beta} = 1,41252 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1,41652$$

$$d_4^{22,6} = 0,97694 \; ; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,41523 \; ; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,25124$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 176,88 \; ; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 107,02$$

$$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d} = 0,0111163$$

Potere rifrangente atomico del silicio secondo le formule $\begin{cases} n = 6,04 \\ n^2 = 3,82 \end{cases}$

Silicati di sodio e di potassio.

Per dare un'idea del valore del potere rifrangente del silicio in queste combinazioni riporto i valori di Gladstone [1] sopra il silicato sodico e il silicato potassico osservando che si riferiscono alla riga A.

[1] Philosophical Transactions of the Royal Society V, 160; 1870. Landolt, Börnstein Tabellen, pag. 298.

Equivalenti di rifrazione

Silicato potassico		31,03
»	sodico	27,28

Valore del gruppo SiO_4H_3 dedotto dal sale potassico = 22,9
idem » dal sale sodico = 22,5

Valore di SiO_2 dedotto dai silicati solubili 12,6.
Potere rifrangente atomico del silicio per la riga A (formula n) = 6,8.

Quarzo.

Questa sostanza ha due indici di rifrazione a seconda che si prende il raggio ordinario (ω) o lo straordinario (ε) : ho fatto perciò la media geometrica dei due indici prendendo così l'indice medio (m)

$d_4^0 = 2,65085$; $(\omega)\mu_{H_\alpha} = 1,54190$; $(\varepsilon)\mu_{H_\alpha} = 1,55093$; $(m)\mu_{H_\alpha} = 1,54641$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,206126; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,11942$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 12,36; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 7,16$$

Potere rifrangente atomico del silicio secondo la

$$\text{formula} \begin{cases} n = 6,76 \text{ per } O' \text{ -5,56 per } O'' \\ n^2 = 4,00 \text{ per } O' \text{—2,48 per } O'' \end{cases}$$

Acido silicio colloidale $Si(OH)_4$.

Venne preparato dializzando una soluzione di acido silicico ottenuta per azione dell'acido cloridrico sopra una soluzione di sili-

cato sodico. La dialisi venne continuata fino a che non si riscontrò più reazione di cloruri.

La soluzione analizzata conteneva gr. 0,4132 di silice (SiO_2) in gr. 31,363 di soluzione.

Calcolando in acido ortosilicico si ha una concentrazione di 2,153 per 100.

Il potere rifrangente della soluzione risulta il seguente:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,33205 \qquad \mu_D = 1,33389$$

$$\mu_{H_\beta} = 1,33800 \qquad \mu_{H_\gamma} = 1,34139$$

$$d_4^{24,1} = 1,004923; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,33042; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,20420$$

per il solvente

$$\mu_{H_\alpha} = 1,330753 \qquad d_4^{24,1} = 0,997362$$

Perciò per il solvente (acqua)

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,33163; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,20497$$

Dai quali valori si ricavano quelli dell'acido silicico con la formola in principio di questa nota accennata e si ha:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,27543; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,16734$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 26,44; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 16,21$$

Questo nel caso in cui si consideri esistente in soluzione l'acido ortosilicico Si $(OH)_4$ il cui peso molecolare è 96.

Per la rifrazione atomica del silicio in questo caso calcolando che l'ossigeno sia tutto sotto forma alcoolica si avrà:

$$\text{per la formula} \quad \begin{matrix} n = 10{,}04 \\ n^2 = 5{,}73 \end{matrix}$$

Se invece di calcolare il potere rifrangente del silicio calcoliamo quello dell'anidride silicica sottraendo quello delle due molecole di acqua la cui rifrazione molecolare, secondo Brühl, è 5,96 per n, e 3,6 per n^2, si hanno per SiO_2 i seguenti valori:

$$\text{formula} \quad \begin{matrix} n = 14{,}52 \\ n^2 = 8{,}83 \end{matrix}$$

L'elevato potere rifrangente atomico che si riscontra per il silicio nell'acido silicico colloidale sopra esaminato in confronto di quello osservato negli eteri del silicio probabilmente dipende da poca precisione dell'esperienza e cioè dal fatto che l'acido silicico qui si trova in soluzione e in una soluzione pochissimo concentrata. Le difficoltà dipendenti dalla precipitazione dell'acido silicico dalla sua soluzione acquosa nelle molteplici manipolazioni occorrenti per la misura dell'angolo di deviazione e del peso specifico mi hanno impedito di operare sopra soluzioni molto più concentrate.

Tridimite.

L'anidride silica si presenta anche sotto un'altra forma cristallina e cioè in forme del sistema triclino, ha allora un peso specifico più piccolo e un indice di rifrazione minore. Questa varietà di quarzo vien detta tridimite.

Non ho potuto trovare l'indice di rifrazione che rispetto alla riga D, ma anche per questa vi è una notevole differenza con l'indice di rifrazione del quarzo; infatti, mentre la tridimite ha un indice di rifrazione medio

$$\mu_D = 1{,}476 \quad (^1)$$

(1) Mallard, Bulletin d. l. Societé franc. de Min. 13, pag. 161.

per il quarzo si ha:

$$\mu_D = 1,5488$$

Il peso specifico è pure inferiore: mentre per il quarzo è $d_4^0 = 2,65085$ per la tridimite è a seconda dei vari campioni 2,282 o 2,326 all'ordinaria temperatura (15°).

Per quanto non si possono avere dei valori molto esatti, in vista anche di quelle differenze nel peso specifico, nondimeno appare evidente che il potere rifrangente molecolare della tridimite non è diverso da quello del quarzo, quindi, anche il potere rifrangente atomico del silicio è eguale nelle due sostanze

$$\textit{Tridimite} \quad \frac{\mu_D - 1}{d} = 0,2065 \qquad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 12,39$$

$$\textit{Quarzo} \quad \frac{\mu_D - 1}{d} = 0,20702 \qquad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 12,42$$

Opale preziosa.

L'anidride silicia non cristallizzata con proporzioni variabili di acqua si trova nell'opale. La varietà detta opale preziosa è la più pura.

Due campioni [1] di opale preziosa contenenti il 10 % di acqua avevano il peso specifico, alla temperatura di 15°, $d = 2,1$ e $d = 2,2$ e rispettivamente il seguente indice di rifrazione per il rosso medio $\mu_r = 1,442$ e $\mu_r = 1,446$.

Anche qui, per quanto non si possano avere che valori approssimati, pure si osserva che il potere rifrangente atomico del silicio è poco diverso da quello del quarzo e della tridimite.

Infatti, se prendiamo la media dei valori sopra esposti per l'indice di rifrazione e per il peso specifico e calcoliamo che l'indice di rifrazione dell'acqua, unita all'anidride silicica nella proporzione

[1] Des Cloizeaux Traité de Mineralogie.

del 10 $^{0}/_{0}$, per la riga B dello spettro solare, invece che pel rosso· rosso medio, sia $\mu_B = 1,33095$: si avrà

$$d_4^{15} = 2,15 \qquad \mu_r = 1,444$$

$$\text{per l'acqua } \mu_B = 1,33095 \qquad \frac{\mu_r - 1}{d} = 0,2651 \text{ per l'opale}$$

$$\frac{\mu_r - 1}{d} = 0,1927 \qquad P\frac{\mu_r - 1}{d} = 11,56 \text{ per } SiO_2.$$

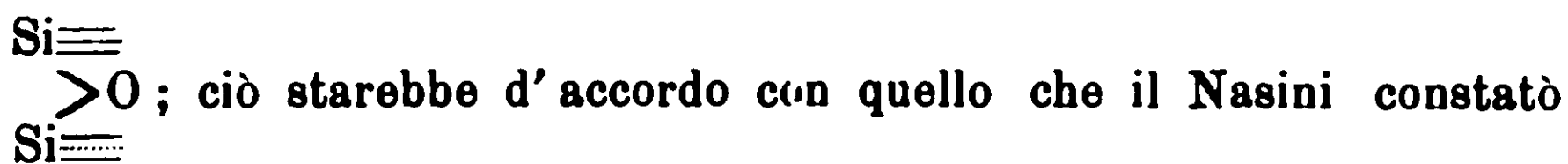
Sostanze	Formola	Peso molecolare	Temperatura	Peso specifico	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ
Cloruro di silicio	$SiCl_4$	170	22°,9	1,47556	1,41019	1,41257	1,41829	1,
Bromuro di silicio	$SiBr_4$	348	23°,5	2,77222	1,55820	1,56267	1,57410	1,
Silicio etile (1ª pr.)	$Si(C_2H_5)_4$	144	22°,3	0,76819	1,42479	1,42715	1,43325	1,
Silicio etile (2ª pr.)	$Si(C_2H_5)_4$	144	22°,7	0,76890	1,42389	1,42628	1,43221	1,4
Silicato metilico normale	$Si(OCH_3)_4$	152	22°,0	1,028037	1,36597	1,36773	1,37177	1,3
Silicato etilico normale (Gladstone)	$Si(OC_2H_5)_4$	208	20°,0	0,9320	1,38017	1·38210	—	1,3
Silicato propilico normale	$Si(OC_3H_7)_4$	264	22°,7	0,9158	1,39957	1,40159	1,40636	1,4
Disilicato esapropilico	$SiO_2(OC_3H_7)_6$	426	22°,6	0,97694	1,40566	1,40759	1,41252	1,4
Acido silicico colloidale in soluzione al 2,153 %	$Si(OH)_4$	96	24°,1	1,004923	1,33205	1,33389	1,33800	1,34
Quarzo	SiO_2	60	0°	2,65085	i,54641	—	—	-
Tridimite	SiO_2	60	15°	2,304	1,476	—	—	-
Opale preziosa	SiO_2=90 % H_2O=10 %	60	15°	2,15 (*m*	1,444 (n_r) (*m*	—	—	-

	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}-2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	Potere rifrangente del silicio per $\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	Potere rifrangente del silicio per $\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$.	
9	47,26	0,16798	28,55	0,00872	8,06	4,47	
5	70,07	0,11632	40,48	0,00920	8,87	4,68	
7	79,62	0,33271	47,91	—	13,62	7,27	
0	79,38	0,33179	47,77	0,01732	13,38	7,13	
3	54,11	0,21787	33,09	0,00887	7,31	4,37	
	84,84	0,24289	50,52	0,01101	7,64	3,56	I valori relativi a $\mu_{H_\alpha}-\mu_{H_\gamma}$ sono calcolati secondo $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$.
	115,18	0,26444	69,81	0,01165	7,58	4,61	
3	176,88	0,25124	107,02	0,1112	6,04	3,82	
3	26,44	0,16892	16,21	—	10,04	5,73	
2	12,36	0,11942	7,16	—	6,76	4,00	I valori di μ_{H_α} sono la media geometrica degli indici di rifrazione secondo i due assi del cristallo.
	12,39	0,12242	7,34	—	6,79	4,18	
	11,56	—	—	—	5,96	—	

Dall' esame dei risultati sopra esposti appare che le variazioni delle costanti di rifrazione non sono portate soltanto dal tipo di combinazione e dalla costituzione del composto, ma che hanno pure un grande valore la natura degli elementi o gruppi che costituiscono la molecola. Il tipo restando lo stesso le costanti ottiche possono cambiare più o meno a seconda della differenza chimica degli atomi che costituiscono la molecola.

Nei composti del tipo SiX_4 il potere rifrangente atomico del silicio aumenta gradatamente a seconda che i gruppi monovalenti X sono i radicali alcoolici, il cloro, il bromo; per l'ossidrile come ho detto, si debbono fare molte riserve, perchè l'acido silicico colloidale che ho esaminato era in soluzione troppo diluita. Il massimo valore trovato per il potere rifrangente atomico del silicio è quello dedotto dal silicio etile: questo fatto sembra stare in relazione con quello più generale osservato da Ghira ([1]) che cioè gli elementi manifestano la loro più alta rifrazione nelle combinazioni organometalliche.

Importante è la comparazione delle rifrazioni molecolari dei due silicati propilici $Si(OC_3H_7)_4$ e $Si_2O(OC_3H_7)_6$; in essi la rifrazione atomica del silicio è differente e precisamente assai minore nel disilicato (6,3) che nel silicato normale (7,58). Si può pensare che tale diminuzione stia in relazione con la presenza del gruppo

$$\begin{matrix} Si\equiv \\ \quad >O \\ Si\equiv \end{matrix}$$

; ciò starebbe d' accordo con quello che il Nasini constatò per i composti ossigenati dello solfo.

La dispersione specifica ha un andamento analogo a quello della rifrazione specifica: aumenta dal cloruro di silicio al bromuro e tocca il valore massimo nel silicio etile; così pure negli eteri silicici normali, si ha un graduale aumento dal metilico, all'etilico, al propilico. Comparando poi fra loro i valori relativi al silicato propilico normale ed al disilicato si trova la stessa relazione che per il potere rifrangente; la dispersione specifica del disilicato è alquanto minore di quella dell'ortosilicato. Quanto alle due formule n e n^2 si osserva che esprimono le stesse relazioni, sono perciò egualmente applicabili.

([1]) Ghira, " Potere rifrangente delle combinazioni organometalliche ". Gazz. chim. ital. T. XXIV, I, pag. 324. Anno 1894.

Prima di chiudere questo lavoro adempio al grato dovere di ringraziare il dottor G. Carrara per i consigli e gli ajuti di cui mi fu largo durante le mie ricerche.

Padova. Istituto di Chimica generale dell'Università. Marzo 1897.

Sulla colorazione degli joni;

nota di G. CARRARA e A. MINOZZI.

(Giunta il 25 luglio 1897).

Come è noto la teoria della dissociazione elettrolitica considera la colorazione delle soluzioni saline come una proprietà per la quale ogni soluzione che contiene un determinato jone colorato deve avere la colorazione corrispondente, non solo, ma deve averla tanto più intensa quanto maggiore è il numero di questi joni, quando la molecola indecomposta sia incolora.

In vari modi e da diversi esperimontatori si è cercato di provare esperimentalmente quanto la teoria faveva prevedere. Rammenteremo i lavori di Knoblauch ([1]), Ostwald ([2]), Magnanini ([3]), Wagner ([4]) etc.

Le esperienze sono generalmente dirette allo scopo di provare se le variazioni del grado di dissociazione sono proporzionali alle variazioni della intensità colorante e per conseguenza al coefficiente di assorbimento in una data regione spettrale.

Le variazioni del grado di dissociazione si ottenevano o con l'aumentare della diluizione, aumentando proporzionalmente lo spessore dello strato assorbente (Knoblauch) ovvero con l'aggiunta di sostanze incolore aventi un jone comune con il sale colorato (Magnanini), cosicchè, nello stesso spessore di liquido e per la stessa concentrazione di sostanze colorate, si avevano gradi di dissociazione molto diversi; come è noto, la dissociazione viene molto diminuita

([1]) Wied. Ann. Bd XLIII, pag. 738, anno 1891.
([2]) Zeitschrift für Physikal. Chemie, 9, pag. 579, anno 1892.
([3]) Gazz. chim. ital. annate 1892-93-94-95-96.
([4]) Zeitschrift für Physikal. Chemie 12, 314, annu 1893.

allorchè vi è in presenza uno dei prodotti della dissociazione stessa. I risultati di queste ricerche, in generale, confermano le previsioni della teoria quando si tratta di basi o di acidi deboli; per i sali minerali fortemente dissociati non sembra esista proporzionalità tra il grado di dissociazione e l'assorbimento della luce. Questo dipende probabilmente dal fatto che le molecole non dissociate dei sali minerali hanno un colore loro proprio e spesso poco diverso da quello dei loro joni. Infatti, come ha fatto giustamente osservare l'Ostwald, allora l'intensità colorante è la somma del colore degli joni e della molecola non dissociata.

Nel presente lavoro noi abbiamo esaminato le soluzioni di solfato di rame nell'alcool metilico anidro, di confronto con le soluzioni acquose. Il caso ci è sembrato abbastanza interessante, perchè il solfato di rame non si scioglie nell' alcool metilico che quando è perfettamente anidro, anzi, secondo Klepl ([1]), se nell' alcool vi sono piccole quantità di acqua, il solfato di rame non vi si discioglie affatto. Secondo De Forcrand ([2]) il solfato di rame assorbirebbe l'alcool metilico dando origine al composto $CuSO_4 . (CH_3OH)$.

Dalle ricerche di Vogel ([3]) apparisce che, tanto il solfato di rame cristallizzato con le sue cinque molecole di acqua, quanto il solfato di rame in soluzione acquosa hanno lo stesso spettro di assorbimento, il che indicherebbe, secondo Knoblauch ([4]), un' eguale struttura molecolare. Ma poi per le ricerche di Knoblauch ([5]) e di Magnanini ([6]) si osserva che lo spettro di assorbimento del solfato di rame in soluzione acquosa non varia quasi colla dissociazione; il che avrebbe dimostrato, nel caso che l'ipotesi di Ostwald sulla colorazione degli joni fosse vera, che la molecola di solfato di rame non dissociata e con le sue cinque molecole di acqua di cristallizzazione ha lo stesso spettro di assorbimento del cuprione. Era dunque assai interessante vedere come si sarebbe comportato il solfato di rame in soluzione nell'alcool metilico, dove era probabile una struttura molecolare diversa che in soluzione acquosa, e dove

([1]) Journal f. prak. Chamie XXV, 526.
([2]) Jahresbericht der Chemie 1886, pag. 1162.
([3]) Monatsbar. d. Beri. Akad. 1878, pag. 409.
([4]) Loco citato, pag. 754.
([5]) Memorie citate.
([6]) Memorie citate.

per conseguenza era anche probabile che lo spettro di assorbimento della molecola fosse diverso da quello del suo jone. Così noi avremmo avuto il modo di portare un contributo diretto alla questione della colorazione degli joni in uno dei casi più controversi.

Lo spettro di assorbimento delle soluzioni di solfato di rame in acqua non è caratterizzato da strie nette o bande delle quali sia facile con tutta esattezza determinare la posizione; si osserva invece, secondo Knoblauch, in soluzione concentrata, un totale assorbimento del rosso fino a $\lambda = 623$ e poi una sfumatura che va fino a $\lambda = 596$, e un leggerissimo assorbimento nel violetto. Nelle soluzioni diluite, aggiungendosi all' assorbimento del sale quello dell' acqua, si ha il totale assorbimento del rosso fino a $\lambda = 613$ con una sfumatura fino a $\lambda = 582$. Noi abbiamo osservato che lo spettro di assorbimento si presenta col rosso e l'aranciato completamente assorbito, con un massimo di assorbimento nella regione $\lambda = 668—650$ ed un minimo nella regione $\lambda = 610,5—592$. A $\lambda = 586,5—573,7$ si ha nuovamente un massimo che va poi sfumando a $\lambda = 560—555,4$. Il verde ed il violetto si presentano pure leggermente assorbiti con l'aspetto di una sfumatura generale omogenea.

Uno stesso aspetto mostrano le soluzioni di solfato di rame in alcool metilico, però essendo la solubilità del sale più piccola nell'alcool che nell'acqua, l' esame delle soluzioni si dovette limitare a soluzioni non molto concentrate. Per il nostro scopo era di massima importanza il confronto esatto dei due spettri di assorbimento per poter osservare se esisteva qualche spostamento nelle bande di assorbimento e scegliere così la posizione dello spettro dove fare gli opportuni confronti quantitativi. Perciò a mezzo di uno spettrografo gentilmente prestatoci dal prof. G. Magnanini, al quale siamo lieti di porgere i nostri ringraziamenti, abbiamo fotografato gli spettri di assorbimento di due soluzioni, una in alcool metilico e l'altra in acqua, ad un grado di concentrazione di 1,587 per 100 tale che i due spettri avevano lo stesso coefficiente di estinzione per la regione spettrale $\lambda = 640—622,5$ come vedremo in seguito.

Le negative sono state ottenute colle lastre ortocromatiche Cappelli facendo agire per 10 minuti primi la luce di una lampada Auer rifratta da un prisma a solfuro di carbonio avente prima attraversato uno strato di soluzione assorbente dello spessore di cm. 2.

Quantunque, secondo W. Spring (1), la colorazione dell' acqua pura per 22 metri di lunghezza sia pari ad una soluzione del 16,3 per 100 di cloruro ramico dello spessore di m. 0,314 e quelle dell'alcool metilico a parità di lunghezza sia equivalente ad uno spessore di m. 0,012 della stessa soluzione, noi abbiamo creduto di trascurare l' assorbimento luminoso dovuto ai solventi adoperati, perchè lo spessore dello strato era relativamente piccolo ed in ogni modo tale da potersi considerare di intensità colorante eguale nelle due soluzioni.

Dall' esame delle molte fotografie, più di una ventina, fatte con tempi di posa e spessori di strato differenti, ci è apparso evidente l' eguaglianza degli spettri di assorbimento nelle due soluzioni.

Per misurarne poi quantitativamentè l'intensità ci siamo serviti dello spettrofotometro di Hüfner-Albrecht.

Omettiamo per brevità di parlare della graduazione dell' istrumento; diremo solo che venne costruita una curva con più di 12 punti dati dalle righe più ben definite appartenenti agli spettri dell'idrogeno, sodio, litio, tallio, rame, mercurio, zinco, stronzio.

Il solfato di rame usato in queste ricerche era purissimo ed assolutamente esente di solfato ferroso.

Per preparare le soluzioni in alcool metilico abbiamo deacquificato il solfato di rame a 250°-260° fino a costanza di peso e poscia messo in contatto con l' alcool precedentemente purificato con il processo altre volte descritto da uno di noi in precedenti memorie (2). L'alcool veniva lasciato parecchi giorni nel solfato di rame e agitato fino a che aveva assunto una tinta di un bel color verde. Si filtrava allora sotto una campana con calce e si determinava nella soluzione l' acido solforico col solito metodo. Si facevano le diluizioni e sopra ognuna si ripetevano le determinazioni di acido solforico fino a che la diluizione lo permetteva. Le soluzioni acquose di eguale concentrazione furono preparate pesando direttamente la corrispondente quantità di solfato di rame cristallizzato colle 5 molecole d'acqua.

Sulle soluzioni così preparate si fecero le determinazioni spettrofotometriche e di conducibilità elettrica. Abbiamo avuto cura,

(1) Bull. Ac. Roy. Bel. (3) 31, pag. 246-256.

(2) G. Carrara, " Per la dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua. I Alcool metilico ". Gazz. chim. ital. 1896.

nelle determinazioni fotometriche, di coprire la vaschetta di Schülze con un apparecchio di sughero e di ripetere, cambiando la soluzione, le determinazioni fino ad avere numeri concordanti, e ciò perchè l'evaporazione dell'alcool metilico non ne cambiasse la concentrazione durante la misura. Abbiamo fatto susseguire subito alla determinazione fotometrica la determinazione di conducibilità, perchè, quando la soluzione di solfato di rame nell' alcool metilico è lasciata a sè assorbe facilmente tracce di umidità e si depongono allora dei cristallini bianco-verdastri di solfato di rame con alcool metilico e la concentrazione varia.

Malgrado che l'esame delle fotografie degli spettri d'assorbimento del solfato di rame in acqua ed in alcool metilico mostrasse che questi spettri sono eguali, noi abbiamo creduto che il confronto spettrofotometrico quantitativo fosse utile farlo in regioni spettrali diverse e questo allo scopo di svelare, se fosse possibile, qualche differenza quantitativa in qualche regione spettrale.

G. Magnanini (1) nel citato studio sopra il potere assorbente dei sali colorati in rapporto alla dissociazione elettrolitica, ha esaminato le varie soluzioni di solfato di rame nell'acqua tanto sole che con l'aggiunta di solfato di sodio e di acido solforico, nel campo $\lambda = 574-585$.

Noi abbiamo pure fatto le osservazioni nella stessa regione spettrale scelta dal Magnanini, ma le abbiamo estese anche ad altre tre regioni spettrali e cioè complessivamente nelle regioni

$$\lambda = 668-630\ ,\ \lambda = 640-622{,}5\ ,\ \lambda = 586-573{,}7\ ,\ \lambda = 513-503{,}9$$

s'intende che per le regioni spettrali a lunghezza d'onda più piccola le osservazioni non si poterono fare che con soluzioni più concentrate.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati ottenuti: designiamo con V il numero dei litri in cui è sciolto la grammi-molecola (abbiamo adottato questo valore invece di c, concentrazione, per rendere più facile il confronto con il valore della dissociazione), ε il coefficiente di estinzione o di affievolimento ottenuto, come è noto, dalla relazione

$$I' = \cos^2 \varphi$$
$$\log I' = 2 \log \cos \varphi$$
$$\varepsilon = -\log I$$
$$\varepsilon = -2 \log \cos \varphi$$

(1) Gazz. chim. ital. vol. XXII, pag. 187, 1892.

essendo φ l'angolo letto sul cerchio dello spettrofotometro e I' la intensità della luce residua se quella entrata è fatta eguale ad 1.

VALORI DI ε.

V	$\lambda = 668-650$		$\lambda = 640-622,5$		$\lambda = 586-573,7$		$\lambda = 513-508,9$	
	in alcool metil.	in acqua	in alcool metil.	in acqua	in alcool metil.	in acqua	in alcool metil.	in acqua
1,462	0,8933	1,3124	0,7808	1,1058	0,3417	0,3693	0,1231	0,0834
1,821	0,8079	1,0223	0,6983	0,8874	0,2578	0,2942	0,0935	0,0482
3,654	0,5078	0,6357	0,4097	0,4682	0,1414	0,1439		
5,107	0,4242	0,5162	0,3251	0,3359		0,0961		
10,214	0,3246	0,3518	0,2147	0,2107		0,0409		
20,428	0,2647	0,2524	0,1484	0,1340				
40,856	0,2041	0,1722	0,0866	0,0769				
81,716	0,1582	0,1122	0,0497	0,0349				

Corrispondentemente i valori delle conducibilità per le stesse soluzioni determinate col solito metodo di Kolhrausch sono le seguenti :

	Acqua		Alcool met. I		II	
V	μ_v	m	μ_v	m	V	μ_v
1,462	50,346	0,189	9,023	0,245		
1,821	51,546	0,194	10,302	0,279		
3,645	62,789	0,236	10,887	0,296		
					4,935	12,144
5,107	69,413	0,261	11,768	0,319		
					9,87	14,932
10,214	81,572	0,307	14,466	0,393		
					19,74	17,870
20,428	95,983	0,361	17,204	0,467		
					39,48	21,162
40,856	112,783	0,424	19,842	0,525		
					78,96	24,652
81,712	131,711	0,495	22,784	0,619		
					157,92	28,490
163,424	155,549		26,262	0,710		
326,848	179,505		28,442	0,770		
653,696	204,416		30,915	0,840		
1307,392	229,469		31,769	0,860		
∞	266		36,82			

I valori limiti vennero, per la soluzione acquosa, calcolati con i dati di Bredig [1] per le velocità di migrazione degli joni; ricordiamo che si riteriscono alla molecola di solfato di rame e non alla mezza molecola; per la soluzione metilica vennero calcolati con la nota formola di estrapolazione.

Un primo sguardo ai risultati sopra esposti mostra una grande differenza nei valori delle conducibilità molecolari dello stesso sale nell'alcool metilico e nell'acqua; differenza che non era prevedibile dal comportamento generale delle soluzioni saline in alcool metilico. Abbiamo ripetuto diverse altre serie di esperienze con solu-

(1) Zeitschrift für physik. Chemie 13, pag. 220.

zioni metiliche trovando valori oscillanti di poco intorno a quelli delle due serie esposte; queste oscillazioni, che non modificano punto il risultato, sono da ritenersi causate o da piccole tracce di acido solforico che si può mettere in libertà nella deacquificazione o dall' assorbimento di leggere tracce d' acqua; la prima causa è la più probabile, perchè le serie che esponiamo e che hanno dato i valori più bassi, sono ottenute lavando prima con alcool metilico il solfato di rame deacquificato.

Quantunque sia stato già dimostrato da uno di noi (1) e da parecchi altri (2) come non esista sempre, specialmente per i sali minerali, un accordo fra i valori della dissociazione avuti con la conducibilità elettrica e quelli ricavati dall'innalzamento dei punti di ebollizione delle soluzioni metiliche, pure abbiamo fatto alcune di queste determinazioni per avere, se ci fosse stato possibile, la conferma dei valori trovati con la conducibilità.

In queste determinazioni però, come fu osservato dal Salvadori in un lavoro eseguito in questo laboratorio e pubblicato in questa Gazzetta chimica italiana XXVI, I, 1896, le soluzioni di solfato di rame nell'alcool metilico specialmente se concentrate sopra il 3 per cento depongono, durante l' ebollizione, una sostanza cristallizzata bianco-verdastra che sembra essere solfato di rame con alcool metilico di cristallizzazione, mentre il termometro continua ad innalzarsi.

Noi abbiamo tuttavia fatte le determinazioni operando sopra soluzioni diluite per le quali il fenomeno ha un'influenza molto minore ed abbiamo determinato la concentrazione sopra una porzione del liquido limpido prelevato subito dopo l'ebollizione.

Ecco i valori che abbiamo avuto, ritenendo l'innalzamento molecolare per l'alcool metilico eguale a 9,2.

Il valore poi di α è dedotto con la nota formula $\alpha = \frac{i-1}{K-1}$,

(1) G. Carrara, Gazz. chim. ital. XXVI, I, pag. 119.
(2) Salvadori, Gazz. chim. ital. XXVI, I, pag. 237.
Wollmen, Wied. Annalen 52, pag. 388.
Kerler, " Inaugural-dissertation-Erlangen, 1894.

dove K è il numero di joni in cui si scinde la molecola e

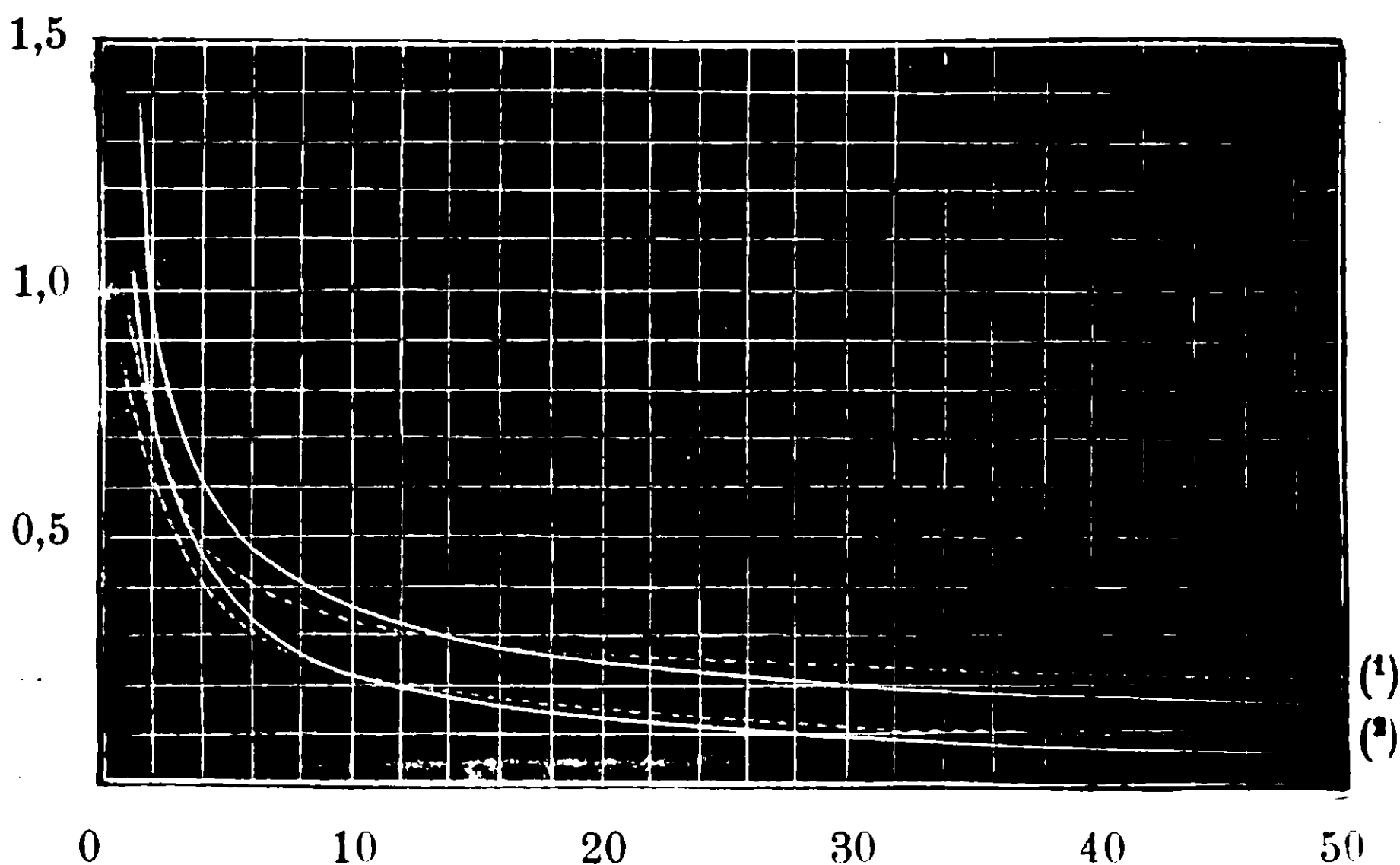
$$i = \frac{\text{innalzamento trovato}}{\text{innalzamento molecolare}}$$

v	c	Inn. term.	Coeff. d'inn.	Inn. mol.	i	x
10,08	1,99	0,130	0,0653	10,366	1,11	0,11
6,00	3,54	0,160	0,0445	7,062	(0,75)	
5,04	3,97	0,165	0,0416	6,602	(0,71)	

Dall'osservazione di questi risultati appare, che secondo i dati ottenuti per la conducibilità elettrica nelle soluzioni anche più concentrate, esiste una certa dissociazione, mentre se si deve prestar fede ai valori di *i* trovati con l'innaizamento del punto di ebollizione si avrebbe una complessità molecolare anzichè una dissociazione; complessità molecolare maggiore alla temperatura di ebollizione dell' alcool. In questo fatto non vi è nulla di sorprendente, poichè fatti analoghi sono stati già notati per altri sali in soluzione acquosa, come i cloruri di rame, di nickel, di manganese e di cobalto; perciò, se i dati ebullioscopici non confermano i risultati ottenuti con la conducibilità elettrica, questo rientra nelle numerose eccezioni già osservate. Per il nostro scopo però questa influenza della temperatura sulla dissociazione non crediamo possa modificare i risultati, perchè le determinazioni spettrofotometriche e quelle di conducibilità elettrica sono state eseguite a temperature eguali o quasi.

Per meglio eseguire i confronti fra i valori ottenuti nelle misure spettrofotometriche delle due soluzioni abbiamo costruite le curve ponendo, per le regioni spettrali $\lambda = 668-650$ e $\lambda = 640-622,5$, sopra l'asse delle ordinate i valori di ε coefficiente di estinzione o di affievolimento e sull'asse delle ascisse i volumi v delle soluzioni.

La linea puntaggiata è quella che indica il solvente alcool metilico; la continua indica il solvente acqua.

Fig. 1.

Le curve così costruite mostrano una notevole regolarità e confrontando fra loro le due curve per la stessa regione spettrale si osserva che i valori di ε sono maggiori per le soluzioni acquose che per le soluzioni metiliche, ma soltanto per le soluzioni più concentrate; col crescere della diluizione vanno diminuendo e diventano alla lor volta minori di quelli delle soluzioni metiliche.

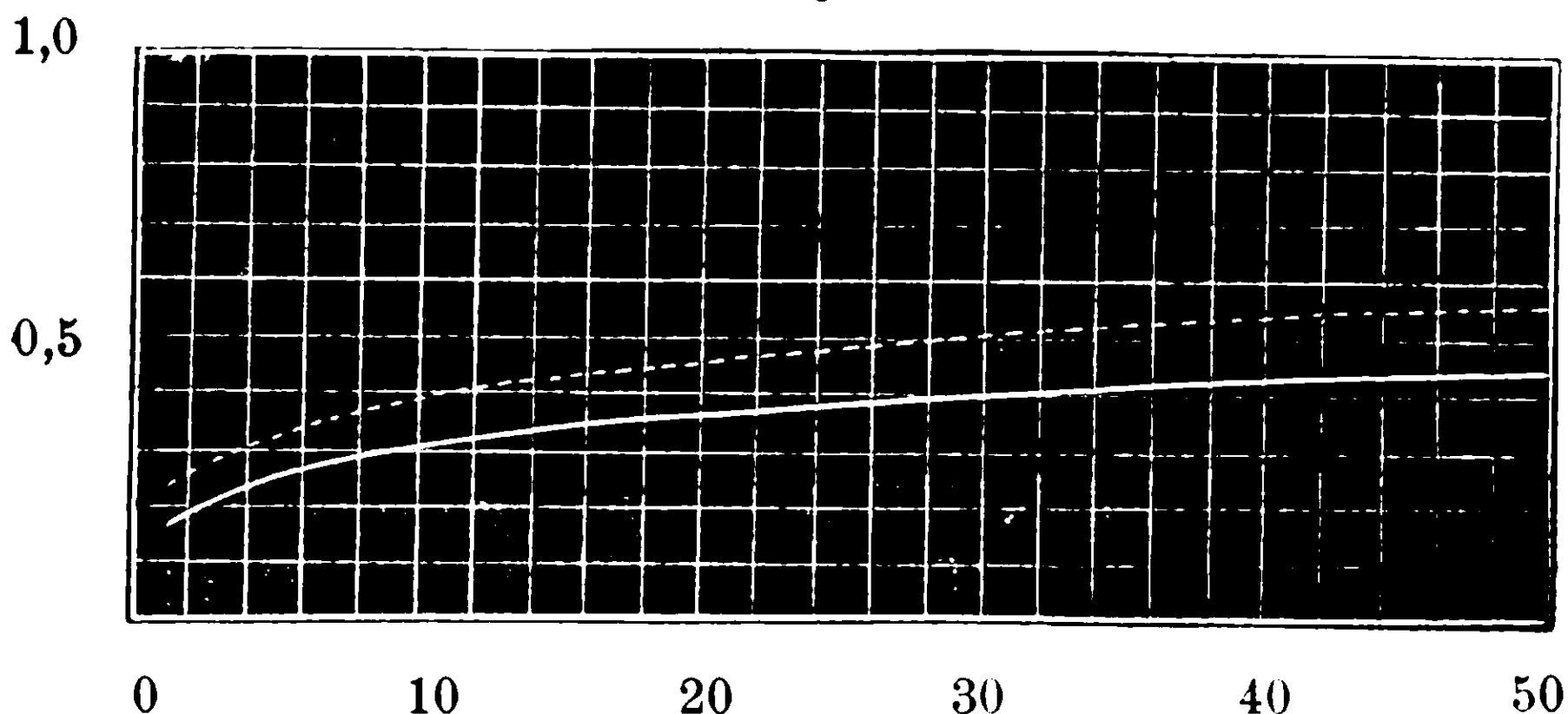
Questo fatto si osserva in tutte le regioni spettrali, anche in quelle delle quali non è esposta la curva.

Questo incrocio delle due curve non avviene per tutte le regioni spettrali alla stessa diluizione, ma avviene ad una diluizione sempre più piccola quanto più va diminuendo la lunghezza d'onda, così

nella regione	$\lambda = 668-650$	avviene		a	$V = 15{,}50$
„	„ $\lambda = 640-622{,}6$	„		a	$V = 8{,}80$
„	„ $\lambda = 586-573{,}7$	„		a	$V = 4{,}00$
„	„ $\lambda = 513-503{,}9$	„	intorno	a	$V = 0$

(1) $\lambda = 668-650$.
(2) $\lambda = 640-622{,}5$.

Se invece costruiamo le curve della dissociazione ponendo sempre gli stessi valori di V sull'asse delle ascisse e su quelle delle ordinate i valori di *m* (figura 3) osserviamo che le due curve procedono senza alcun accenno ad incontrarsi ed i valori della dissociazione delle soluzioni metiliche rimangono costantemente superiori a quelli delle soluzioni acquose; il fatto, come abbiamo detto, è un po' strano e difficilmente prevedibile a priori.

Fig. 2.

Dobbiamo però a questo punto osservare che quantunque il calcolo per il valore limite, eseguito con il solito metodo di estrapolazione, sia perfettamente giustificato dalle variazioni della conducibilità molecolare con la diluizione pure sopra l'entità assoluta di questo valore limite facciamo qualche riserva specialmente dopo il fatto osservato da uno di noi [1] che nelle soluzioni acetoniche si hanno dei casi dove anche a diluizioni di $V=1024$ e $V=2048$ o non si possono fare estrapolazioni di valore limite o si hanno dei valori molto incerti. Perciò, siccome fino ad ora non è stato fatto uno studio sopra soluzioni metiliche di sali che, come il solfato di rame, sono poco dissociati in soluzione acquosa, così non si può escludere completamente anche per queste un comportamento che da questo punto di vista le avvicini allo soluzioni acetoniche.

Se per ispiegare il fenomeno si suppongono gli joni egualmente colorati nei due solventi dovranno esserlo diversamente le molecole non dissociate, non solo, ma diverso sarà il colore della mo-

(1) G. Carrara, " Per la teoria ecc. II Acetone „. Gazz chim. ital vol. XXVII, p. 207.

lecola non dissociata e del suo jone nello stesso solvente. Questa supposizione però sarebbe in contraddizione con i lavori di Knoblauch e Magnanini che hanno osservato per le soluzioni acquose che con il variare della dissociazione non varia l'intensità colorante, perciò è più probabile che l'jone e la molecola non dissociata in acqua abbiano lo stesso colore per la regione spettrale che si considera; allora però il colore dell'jone e della molecola non dissociata in alcool metilico saranno diversi da quelli della soluzione acquosa. Saranno diversi tra loro perchè se fossero eguali la curva del coefficiente di assorbimento delle soluzioni metiliche dovrebbe mantenersi parallela a quella delle soluzioni acquose, diversi da quelli delle soluzioni acquose, perchè in questo caso le due curve coinciderebbero.

L'incrociarsi delle due curve indica che l'jone o la molecola non dissociata in alcool metilico hanno colore diverso ed il primo maggiore del secondo.

Per rendere più evidente la cosa limitiamo l'osservazione alla regione spettrale $\lambda = 668-650$ e osserviamo che a $V = 15,5$ le due curve s'incrociano, perchè hanno entrambe il coefficiente di assorbimento $\varepsilon = 0,285$; a questo punto le due soluzioni hanno il grado di dissociazione seguente:

Alcool metilico	$m = 0,431$
Acqua	$m = 0,335$

Se calcoliamo il grado di concentrazione degli joni e della molecola non dissociata, cioè la frazione di molecola dissociata e non dissociata esistente nell'unità di volume al grado di dissociazione sopra accennato abbiamo:

	Solfato di rame	Cuprioni
Alcool metilico	0,0367	0,0278
Acqua	0,0429	0,0216

cioè, che, mentre per avere la stessa colorazione della soluzione, in acqua le molecole non dissociate e gli joni stanno nel rapporto di 1,98, nell'alcool metilico questo rapporto è solo 1,32, indizio che più grande deve essere il numero degli joni della soluzione metilica in confronto di quella acquosa, perchè la molecola non disso-

ciata in alcool metilico porta un contributo minore di colorazione che non in soluzione acquosa. L' ipotesi che gli joni abbiano lo stesso colore nei due solventi, quando si ammette che in soluzione acquosa la molecola non dissociata e jone abbiano lo stesso colore non è accettabile secondo i risultati da noi avuti: infatti, se supponiamo che sia A l'intensità colorante di un jone tanto in soluzione metilica che in soluzione acquosa, A sarà pure l' intensità colorante di una molecola non dissociata in soluzione acquosa. Se supponiamo ora X l' intensità colorante della molecola non dissociata di solfato di rame in soluzione metilica, nel punto d'incrocio delle due curve si avrebbe:

$$0{,}0367X + 0{,}0278A = 0{,}0429A + 0{,}0216A$$

cioè

$$X = A$$

il che indica che, facendo le due prime ipotesi, deve per conseguenza essere eguale l' intensità colorante della molecola e del suo jone anche in alcool metilico, ma in questo caso, come si è detto, le due curve non si potrebbero più incrociare.

Per cui non resterebbe che ammettere un'influenza specifica del solvente sopra il colore o l'intensità colorante degli joni, analogamente a quanto era stato già osservato per le molecole non dissociate.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Univerità. Giugno 1897.

Sulla energia di alcuni acidi solfonici dei toluolo e del xilolo;

nota di P. BONOMI DA MONTE e A. ZOSO [1].

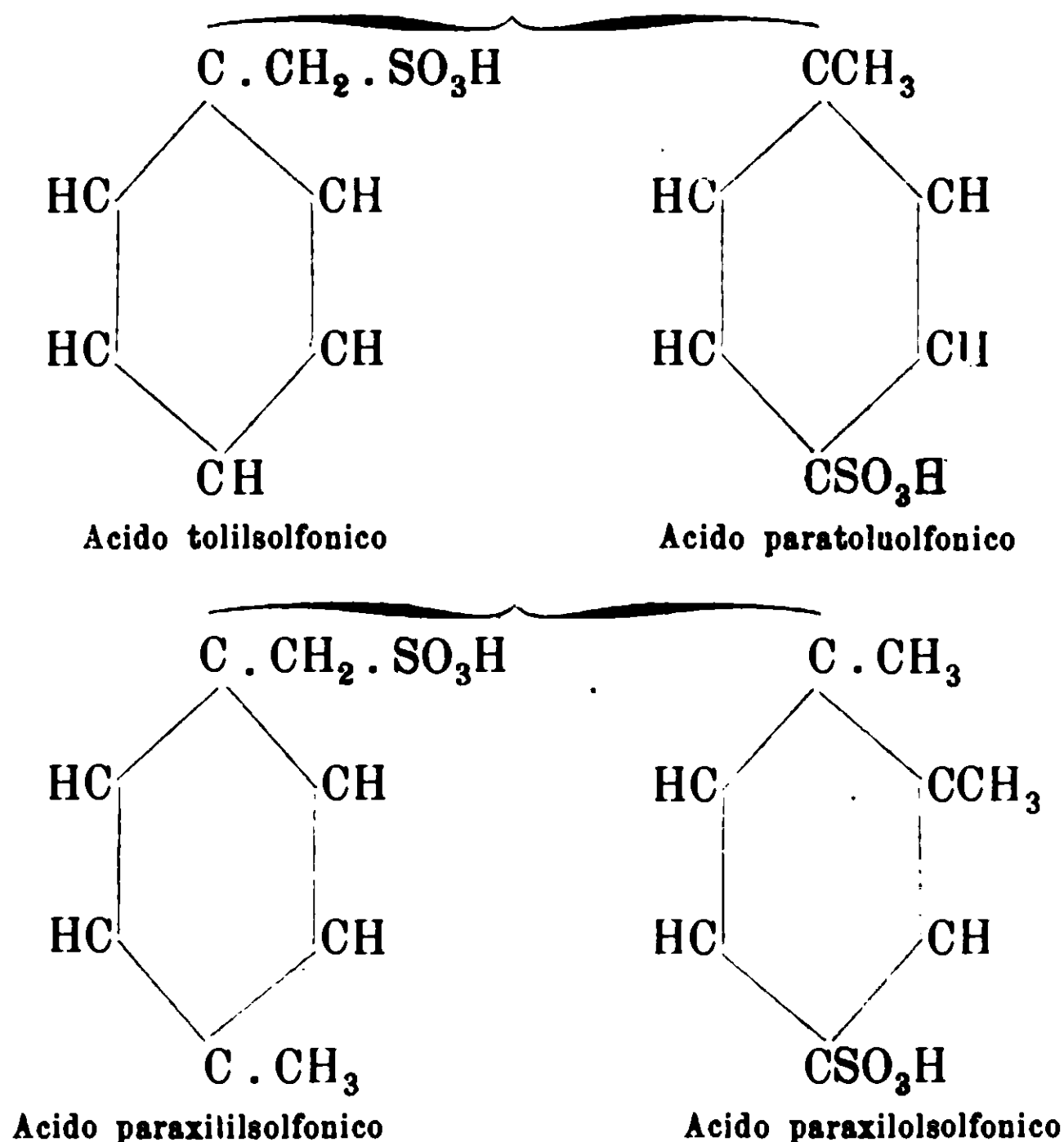
(*Giunta il 27 luglio 1897*)

Come è noto per i lavori di Ostwald gli acidi solfonici sono molto energici, tra i più energici che si conoscano, paragonabili in tutto e per tutto all'acido cloridrico.

[1] Estratto dalle tesi per la laurea in Chimica, (anno 1895-1896).

In questa nota noi abbiamo studiato gli acidi solfonici seguenti:

Acido tolilsolfonico — Acido paratoluolfonico

Acido paraxililsolfonico — Acido paraxilolsolfonico

allo scopo di indagare principalmonte se la differenza di costituzione, il trovarsi cioè in uno dei due isomeri il residuo SO_3H nella catena laterale e nell' altro nel nucleo, portasse con sè una differenza di energia: nel tempo stesso poi si sarebbe potuto stabilire se l'attaccarsi di un metile al gruppo benzolico modifica l'energia dell' acido solfonico, potendosi anche tener conto delle esperienze di Ostwald sull'acido benzolsolfonico che egli trovò altrettanto energico che il cloridrico.

Trattandosi di acidi molto energici, era da prevedersi che le differenze costitutive non ne avrebbero modificato molto l'energia, nondimeno ci è parso non inutile uno studio sperimentale.

L'energia noi l'abbiamo misurata mediante la conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi, deteminando la loro velocità nell'invertire il saccarosio, e finalmente studiandone il comportamento crioscopico.

I tre metodi ci hanno condotto, come vedremo, a risultati perfettamente concordanti.

Acida tolilsolfonico. — Lo preparammo secondo il metodo di Böhler

e le prescrizioni di G. Mohr ([1]) facendo agire il cloruro di benzile sopra il solfito sodico; ottenuto così il sale sodico passammo poi al sale baritico che fu purificato e analizzato: da questo mediante acido solforico avemmo l'acido da cui preparammo le soluzioni.

Acido paratoluolsolfonico.—Lo preparammo secondo Chrustschoff ([2]) facendo agire l'acido solforico concentrato sopra il toluolo: ottenemmo poi il sale baritico che fu purificato e analizzato, e quindi l'acido di cui preparammo le soluzioni.

Acido paraxililsolfonico. — Questo acido fu preparato da noi per la prima volta. Ottenemmo prima secondo le prescrizioni di Lauth e Grimaux ([3]) il monocloroxilile facendo agire per più ore una corrente di cloro sul xilolo bollente: facendo poi agire il monocloroxilile sul solfito sodico avemmo il xililsolfonato sodico e da questo il corrispondente sale baritico con $BaCl_2$. Dopo parecchie cristallizzazioni si ottiene un sale che cristallizza in mammelloni con due molecole di acqua di cristallizzazione: all'analisi avemmo i seguenti risultati:

Determinazione dell'acqua:

		I.		II.	calcolato per $Ba(C_8H_9SO_3)_2 + 2H_2O$
Sostanza	gr.	2,220	gr.	2,635	
Acqua	gr.	0,152	gr.	0,177	
Acqua $^0/_0$		6,84		6,71	6,62

Determinazione del bario:

		I.		II.	calcolalo per $Ba(C_8H_9SO_4)_2 + 2H_2O$
Sostanza	gr.	0,224	gr.	0,240	
Solfato baritico	gr.	0,1025	gr.	0,110	
Bario $^0/_0$		26,92		26,96	27,02

Acido paraxilolsolfonico. — Lo preparammo secondo le prescrizioni di Jacobsen ([4]), facendo cioè agire in proporzioni equimolecolari l'acido solforico fumante di Nordhausen sullo xilolo puro. Ottenuto poi il sale baritico e dopo esserci assicurati della sua purezza con l'analisi ricavammo l'acido che ci servì per le soluzioni.

([1]) Liebig's Annalen 154, pag. 50; 222, pag. 216.
([2]) Berl. Berichte 7, pag. 1167.
([3]) Bull. Soc. chimique 7, pag. 888.
([4]) Berl. Berichte, 11, pag. 22.

La determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni degli acidi e dei loro sali sodici si fece con i soliti metodi, adoperando gli strumenti di cui è stato detto in altre memorie uscite da questo Istituto. Nella tabella 1 V è il numero dei litri in cui è sciolta la grammimolecola, μ la conducibilità molecolare, α il grado di dissociazione degli acidi, K il valore che dovrebbe misurare l'energia dell' acido secondo Ostwald, K_1, e K_{11} i valori delle formule analoghe ma empiriche, di Rudolphi e di van't Hoff. Questi numeri dovrebbero essere costanti. Il valore limite per la conducibilità molecolare degli acidi fu dedotto da quello dei rispettivi sali sodici, le conducibilità dei quali soddisfano alla regola di Ostwald: infatti le differenze tra le conducibilità molecolari relative a V 1024 e quelle relative a 32 sono vicine a 11,3

	$\mu_{1024}-\mu_{32}$
Tolilsolfonato sodico	11,55
Paratoluolsolfonato sodico	11,26
Paraxililsolfonato sodico	12,06
Paraxililsolfonato sodico	11,24

Per determinare i coefficienti di inversione dei diversi acidi noi facemmo uso della formula:

$$\log \frac{A}{A-x} \frac{1}{t} = K$$

dove A è la quantità totale della sostanza posta a reagire, x la quantità trasformata nel tempo t.

La valutazione di x la facemmo invece che col polarimetro mediante la determinazione col liquido di Fehling, seguendo il processo di Soxhlet: nel caso nostro A sarebbe la quantità di saccarosio messo a reagire calcolato come se fosse tutto zucchero invertito (limite a cui tende la reazione) e x la quantità di zucchero invertito ottenuto durante il tempo t. Le esperienze furono fatte in soluzione $\frac{N}{5}$ nel modo seguente: in provette grandi della capacità di circa 50 cc. l'una, si versavano 10 cc. di una soluzione di saccarosio che ne contenevano il 14,25 $^0/_0$ pari a 15 $^0/_0$ di zucchero invertito (perciò il valore di A è sempre uguale a 1,5), quindi 10 cc. della soluzione $\frac{N}{5}$ dell'acido e subito la provetta si introduceva in

un termostato a 25° e vi si lasciava stare un determinato tempo che si misurava con un contasecondi: si neutralizzava poi rapidamente aggiungendo 10 cc. di soluzione di soda $\frac{N}{5}$ e si facevano le titolazioni con tutte le regole prescritte: facemmo prima delle esperienze coll'acido cloridrico per gli opportuni confronti e trovammo i seguenti valori:

x	$\log \frac{A}{A-x}$	t	K
gr. 0,297	0,0958665	240 m.	0,0003994
" 0,368	0,1222159	300 m.	0,0004074
" 0,419	0,1420765	360 m.	0,0003847
" 0,472	0,1643529	420 m.	0,0003913
" 0,548	0,1964525	480 m.	0,0004093
Media delle K = 0,0004004			

Abbiamo poi anche determinati gli abbassamenti molecolari prodotti in soluzioni acquose dei quattro acidi: abbiamo impiegato soluzioni $\frac{N}{5}$ e $\frac{N}{10}$.

Acido tolilsolforico.

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molec.
3.44	0°,74	37
1,72	0°,37	37

Acido paratoluolsolfonico.

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molec.
3,44	0°,74	37
1,72	0°,37	37

Acido xililsolfonico.

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molec.
3,72	0°,75	37,5
1,86	0°,375	37,5

Acido paraxilolsolfonico.

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molec.
3,72	0°,74	37
1,86	0°,37	37

Nelle seguenti tabelle sono riuniti i resultati delle nostre esperienze e dei nostri calcoli.

CONDUCIBILITÀ ELETTRICA DEGLI ACIDI E

Acido p-toluolsolfonico ($C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$: CCH$_3$, HC, CH, HC, CH, CSO$_3$H)

Acido tolilsolfoni (C . CH$_2$. SO$_3$H, HC, CH, HC, CH, CH)

V	μ	α	K	K_1	K_{11}	μ	α	K	K_1	K
8	317,82	0,9067	1,106	3,128	10,783	320,31	0,9126	1,198	3,338	12,5
16	327,16	0,9308	0,785	3,140	10,418	330,70	0,9422	0,956	3,829	15,5
32	336,58	0,9591	0,644	3,920	16,396	340,79	0,9709	1,016	5,749	80,0
64	344,61	0,9834	0,888	7,178	52,521	347,07	0,9904	1,531	12,251	151,8
128	351,46					351,97				
256	352,08					352,98				
512	351,24					353,19				
1024	350,56					853,46				
∞	350,49					350,98				

Sale sodico						*Sale sodico*				
8	54,04	0,724	0,237	0,671	0,623	54,44	0,724	0,237	0,671	0,6
16	58,61	0,799	0,198	0,782	0,787	58,78	0,782	0,175	0,701	0,5
32	61,43	0,823	0,119	0,677	0,555	61,53	0,818	0,115	0,650	0,5
64	63,55	0,851	0,076	0,607	0,428	63,66	0,847	0,078	0,604	0,40
128	65,86	0,882	0,051	0,638	0,387	66,03	0,878	0,057	0,543	0,8
256	68,05	0,911	0,036	0,588	0,372	68,48	0,910	0,087	0,575	0,36
512	70,45	0,943	0,081	0,689	0,499	70,95	0,944	0,081	0,707	6,52
1024	72,69	0,973	0,034			73,18	0,975	0,037		
∞	74,69					75,18				

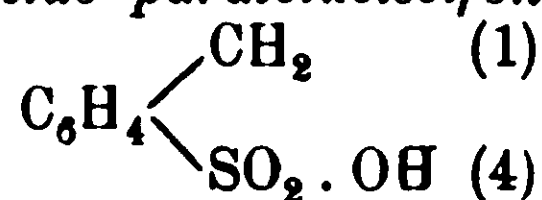
I.

SALI SODICI ALLA TEMPERATURA DI 25°.

CCH3 / CCH3 / CH / CSO3H — Acido p-xilolsolfonico					C.CH2.SO3H / HC CH / HC CH / C.CH3 — Acido p-xililsolfonico				
	α	K	K_I	K_{II}	μ	α	K	K_I	K_{II}
2	0,9067	1,106	3.128	10,783	312,85	0,8938	0,943	2,674	7,948
0	0,9477	1,080	4,339	27,190	323,64	0,9247	0,713	2,766	8,683
4	0,9698	0,980	5,545	31,671	334,32	0,9552	0,633	3,591	14,325
	0,9923	1,922	15,376	238,38	342,72	0,9792	0,728	5,705	33.096
9					347,68	0,9934	1,286	6,210	213,13
					350,44				
					350,89				
					348,77				
					350,01				
Sale sodico					*Sale sodico*				
3	0,721	0,234	0,658	0,600	51.69	0,696	0,199	0,563	0,442
0	0,795	0,193	0,771	0,591	56,44	0,761	0,151	0,606	0,559
4	0,822	0,119	0,675	0,553	60,15	0,811	0,109	0,614	0,465
3	0,850	0,075	0,602	0,426	62,77	0,843	0,071	0,566	0,382
5	0,884	0,053	0,639	0,402	64,95	0,875	0,048	0,541	0,334
7	0,913	0,037	0,598	0,387	67,51	0,909	0,035	0,567	0,355
9	0,948	0,034	0,761	7,617	69,76	0,940	0,029	0,651	0,450
	0,973	0,034			72,21	0,974	0,035		
3					74,21				

TABELLA II.

Coefficienti di inversione degli acidi alla temperatura di 25°.

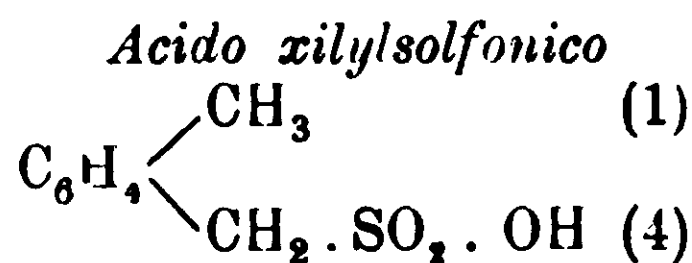
Acido tolylsolfonico $C_6H_5 . CH_2 . SO_2(OH)$

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	K
150 m.	gr. 0,1941	0,0608200	0,0004021
180 m.	gr. 0,2320	0,0729847	0,0004005
210 m.	gr. 0,2641	0,0842187	0,0004010
240 m.	gr. 0,2968	0,0958665	0,0003994
270 m.	gr. 0,3343	0,1092410	0,0004044
800 m.	gr. 0,3665	0,1218800	0,0004063
830 m.	gr. 0,3961	0,1328998	0,0004027
860 m.	gr. 0,4238	0,1442628	0,0004007
890 m.	gr. 0,4477	0,1541195	0,0003951
420 m.	gr. 0,4724	0,1649474	0,0003926
450 m.	gr. 0,5175	0,1845545	0,0004077
480 m.	gr. 0,5478	0,1964525	0,0004093

Media delle K = 0,0004018

Acido paratoluolsolfonico $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 & (1) \\ SO_2 . OH & (4) \end{cases}$

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	K
150 m.	gr. 0,1927	0,0595634	0,0003970
180 m.	gr. 0,2230	0,0696681	0,0003866
210 m.	gr. 0,2562	0,0813473	0,000387
240 m.	gr. 0,2925	0,0944711	0,000393
270 m.	gr. 0,3254	0,1055102	0,000890
300 m.	gr. 0,3548	0,1172718	0,0003909
330 m.	gr. 0,3872	0,1300119	0,000893
360 m.	gr. 0,4158	0,1408222	0,000391
890 m.	gr. 0,4401	0,1507564	0,000883
420 m.	gr. 0,4639	0,1604685	0,000381
450 m.	gr. 0,4949	0,1754774	0,000385
480 m.	gr. 0,5255	0,1872886	0,0008900

Media delle K = 0,0003893

Acido xilylsolfonico $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_2 . SO_2 . OH & (4) \end{cases}$

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	K
150 m.	gr. 0,1907	0,0591846	0,0008946
180 m.	gr. 0,2288	0,0718820	0,0003993
210 m.	gr. 0,2602	0,0824263	0,0008925
240 m.	gr. 0,2926	0,0944711	0,0003936
270 m.	gr. 0,3280	0,1068705	0,0003958
300 m.	gr. 0,3652	0,1209028	0,0004030
880 m.	gr. 0,3814	0,1274388	0,0008861
860 m.	gr. 0,4186	0,1420765	0,0003946
890 m.	gr. 0,4475	0,1535100	0,0003936
420 m.	gr. 0,4681	0,1622656	0,0003863
450 m.	gr. 0,5098	0,1804126	0,0004009
480 m.	gr. 0,5309	0,1897710	0,0003953

Media delle K = 0,0003946

Acido p-xilolsolfonico $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ SO_2(OH) & \\ CH_3 & (4) \end{cases}$

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	K
150 m.	gr. 0,1872	0,0576661	0,000384
180 m.	gr. 0,2200	0,0689276	0,000382
210 m.	gr. 0,2524	0,0799045	0,0003805
240 m.	gr. 0,2860	0,0920185	0,0008834
270 m.	gr. 0,3259	0,1061909	0,0003933
300 m.	gr. 0,3678	0,1222159	0,0004074
330 m.	gr. 0,8981	0.1319393	0,0003998
360 m.	gr. 0,4120	0,1492492	0,0008868
390 m.	gr. 0,4864	0,1489110	0,0003818
420 m.	gr. 0,4702	0,1681614	0,0003885
450 m.	gr. 0,4999	0,1760918	0,0003918
480 m.	gr. 0,5281	0,1888659	0,0003924

Media delle K = 0,0003894

Dalle nostre esperienze appare che gli acidi solfonici da noi studiati sono quasi completamente dissociati anche per diluizioni non tanto grandi, e sono altrettanto energici quanto l' acido cloridrico. Le piccole differenze che si riscontrano nei valori della dissociazione e nelle costanti di inversione non sono tali da non potersi attribuire agli errori di osservazione. Parrebbe quindi che la posizione del residuo solfonico, il trovarsi esso nel nucleo o nella catena laterale, l'attaccarsi di un metile ad un gruppo benzolico, non modificassero l'energia di questi acidi; per lo meno le modificazioni sono trascurabili rispetto alla forte energia di questa specie di acidi. Quanto poi ai valori di K_{I} e K_{II} cioè alle costanti delle formule di Ostwald, van't Hoff e Rudolphi nessuno dei valori è veramente costante come era prevedibile trattandosi di acidi fortemente dissociati: per gli acidi, meglio delle altre, soddisfa sempre la formula di Ostwald: per i sali sodici risultati discreti dà la formula di van't Hoff.

Al dottor G. Carrara per i consigli e gli aiuti di cui ci fu largo in queste ricerche porgiamo i più vivi ringraziamenti.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Maggio 1897.

Sulle materie coloranti delle uve rosse;

nota di L. SOSTEGNI.

(Giunta il 10 agosto 1897).

Nel giornale le Stazioni Sperimentali Agrarie Ital. voi. XXVII, fase. IV ho già pubblicato una breve nota sopra alcune ricerche sperimentali eseguite sulle materie coloranti rosse estratti dai vini. In detta nota è stato anche fatto menzione della letteratura esistente intorno al citato argomento.

Parmi opportuno il riassumere anche nella presente nota, brevissimamente i risultati principali ottenuti nelle indicate esperienze.

La materia colorante venne prima estratta da un vino molto colorato della provincia di Avellino denominato Aglianico. A questo scopo il vino ridotto di un terzo del suo volume mediante evapo-

razione a b. m. era trattato con un ugual volume di acido cloridrico concentrato (1) e la sostanza precipitata veniva raccolta sopra filtri e lavata in un' atmosfera di CO^2, allo scopo di impedire i contatto dell' ossigeno, il quale ossida la materia colorante e la rende più rapidamente insolubile.

La sostanza era di poi disciolta in alcool e precipitata con etere. Prescelsi questo metodo di estrazione allo scopo di separare la materia colorante dall' acido tannico, il quale si comporta colla maggior parte dei reattivi come essa ed in vero i metodi fin qui generalmente adottati per questa estrazione i quali si basarono sulla precipitazione con ossidi metallici non ci assicurano, che la materia in tal modo preparata o dall'uva o dal vino fosse del tutto depurata dai tannini che quasi sempre accompagnano queste sostanze coloranti vegetali.

La materia così ottenuta seccata non completamente nel vuoto della macchina pneumatica, si presenta in granuli trasparenti di un colore rosso rubinio cupo, con apparenza cristallina, ma in realtà amorfa. È solubilissima nell'alcool anche molto diluito, nell' acido acetico acquoso, nell' acido solforico concentrato nel quale resta disciolta anche diluendo la soluzione; è insolubile nel benzolo, etere di petrolio, acetone, ipnone, fenolo, naftalina.

Se si porta completamente a secco anche nel vuoto, diventa a poco a poco completamente insolubile anche nei primi dei citati solventi e molto difficilmente anche nell'acido solforico concentrato e nella glicerina bollente, acquista cioè i caratteri dei così detti fiobafeni. Sembra che indipendentemente dall'azione ossidante dell'ossigeno dell'aria, per semplici disidratazioni si trasformi in una anidride pressochè completamente insolubile negli ordinari solventi. Questa proprietà è una delle cause per cui riesce tanto difficile lo studio di queste materie che non si prestano alle ordinàrie reazioni alle quali si possono assoggettare le altre.

Dalle analisi organiche elementari eseguite in quelle prime ricerche ottenni in verità differenze sensibili frai vari prodotti, ricavati però da materiali diversi (loc. cit.) per cui ho creduto opportuno il ripetere di poi queste determinazioni con sostanze meglio depurate come dirò in seguito. La media delle determinazioni ese-

(1) Terreil, Bull. de la Soc. Chem. de Paris 1887.

guite nella prima serie di ricerche uella materia colorante estratta dal vino mi dette:

C= 57,12 H= 4,89 O= 37,99

Sperimentai la fusione della sostanza con potassa caustica, questa avviene con forte sviluppo di gas idrogeno e la materia fusa ripresa con acqua, acidulata con acido solforico, indi esaurita con etere dette coll'evaporazione del solvente una massa resinosa dalla quale con difficoltà si potè separare un poco di materia cristallizzata.

Questa materia presentava molto nettamente le reazioni generali dei fenoli e specialmente caratteristici quelle della *pirocatechina* e *floroglucina*. Si ottenne anche un piccolo sublimato cristallino che presentava i caratteri dell' idrochinone, ma questo corpo in verità non potè essere identificato con sufficiente sicurezza.

Con l'idrogenazione più volte tentata con l' amalgama di sodio e lo zinco in polvere non ottenni alcun utile risultato. Mediante l'idrogeno allo stato nascente ottenuto nell'elettrolisi della soluzione alcoolica acidulata con acido solforico ed in un apparecchio nel quale l'ossigeno veniva separato per mezzo di un setto poroso disposto in modo opportuno, ebbi un liquido quasi incolore dal quale l'aggiunta di acqua determinava la precipitazione di una materia fioccosa amorfa. Questa materia con i sali ferrici si colorava intensamente in verde bleu, ed esposta all' aria tornava a colorarsi in rossastro e diveniva di poi insolubile negli ordinari solventi.

Anche le coppie zinco-rame esplicano sopra queste materie una azione idrogenante abbastanza energica, però buona parte della sostanza precipita sotto forma di un composto collo zinco e sfugge in tal maniera all'idrogenazione.

Provai anche l'azione della potassa caustica in soluzione acquosa e per mezzo dell'etere potei estrarre dalla sostanza acidificata una materia che presentava presso a poco le medesime reazioni di quella ottenuta con la fusione, però la quantità di resina ottenuta in questo secondo caso era molto maggiore, e non potei allora separare e identificare nulla in questa mescolanza.

La potassa caustica in soluzione alcoolica precipita la materia colorante sotto forma di un composto potassico solubilissimo nel-

l'acqua, insolubile nell' alcool e che liberata dall' alcali per mezzo di un acido minerale presenta i caratteri di quella sostanza alla quale il Mulder dette il nome di acido tannomelanico.

La seconda serie di esperienze i risultati della quale posso ora ad esporre, ha avuto principalmente come scopo lo studio del composto che si forma con la potassa alcoolıca, le combinazioni che con essa si possono ottenere con diversi ossidi metallici, l' azione della potassa acquosa, indi il comportamento col bromo.

La materia colorante venne estratta dall' *enocianina* del commercio la quale, come è noto, si ricava dalle vinacce mediante trattamenti con alcool acidulato con acido tartarico ed evaporazione del solvente in apparecchi a pressione ridotta. Oggi la si ottiene anche direttamente dal vino distillandolo in apparecchi del medesimo tipo.

Il metodo adottato per l'estrazione della materia colorante dal prodotto commerciale è quello già da me descritto antecedentemente, basato cioè solla precipitazione con acido cloridrico concentrato, questa volta però venne ripetuta per due volte la precipitazione della materia con etere dalla soluzione alcoolica. In questa operazione si osserva che una buona parte della sostanza colorante resta disciolta nella miscela alcoolica-eterea.

Per ora mi sono occupato quasi esclusivamente della porzione che precipita subito con l'aggiunta dell'etere, col proponimento di estendere in seguito le indagini anche all'altra materia che è più solubile nella miscela dei due solventi. Mi limito per ora ad accennare che le combinazioni con l'argento e col rame che ho preparato anche per questa porzione partendo dal composto potassico che descriverò in seguito, mi hanno dato quantità differenti dei rispettivi metalli da quelle avute con la porzione precipitabile dall'etere, sebbene queste quantità stieno sempre fra di loro nei rapporti dei rispettivi pesi atomici.

La materia colorante precipitata con etere, dopo lavata con la miscela alcoolica-eterea si è lasciata asciugare all' aria, indi nel vuoto della macchina pneumatica.

I caratteri che presentava sono identici a quelli indicati nella descrizione delle precedenti ricerche. Se è seccata incompletamente

rimane solubile nell'alcool ed acido acetico acquosi, ma si è seccata del tutto si trasforma nella modificazione insolubile in quasi tutti i solventi ordinari.

L' analisi organica elementare di questa sostanza seccata nel vuoto sopra l'acido solforico, mi ha dato i seguenti risultati:

I. Sost. presa gr. 0,3212	CO_2	ottenuta	0,6648	=	56,64 %
	H_2O	"	0,1265	=	4,35 "
II. Sost. presa gr. 0,2552	CO_2	"	0,5315	=	56,72 %
	H_2O	"	0,0960	=	4,17 "

Dalla stessa sostanza seccata alla stufa a 150° si sono ottenuti i seguenti dati:

I. Sost. presa gr. 0,2214	CO_2	ottenuta	0,4686	=	57,74 %
	H_2O	"	0,0777	=	3,89 "
II. Sost. presa gr. 0,2411	CO_2	"	0,5093	=	57,62 %
	H_2O	"	0,0872	=	4,02 "

Le prime due analisi corrisponderebbero abbastanza bene con la formola $C_{10}H_{16}O_{10}$ data dal Gautier [1] ad uno degli acidi ampelocuoici da lui estratti dalle foglie di vite.

Le seconde danno una quantità di carbonio sensibilmente più elevata ed a queste sembra corrispondere un'anidride ottenuta per eliminazione di una molecola di acqua ossia

$$(C_{19}H_{16}O_{10})_2—H_2O = C_{36}H_{30}O_{19}$$

il quale ultimo composto dà appunto per il carbonio 57,70 %.

L'insolubilità di questa materia secca in tutti i solventi usati in crioscopia o col metodo ebulliometrico uon mi ha permesso di determinare il peso molecolare.

Ho fatto qualche tentativo con acido acetico acquoso determinando una nuova costante partendo da sostanze di peso molecolare

[1] Compt. rendus 1892, CXIV, 623.

noto, ma gli abbassamenti nel punto di congelazione assai forte della miscela portano difficoltà gravi in questo genere di esperienze e d' altra parte la questione del comportamento crioscopico delle sostanze in presenza di due solventi è ancora poco studiata nè sappiamo se potrà avere pratica applicazione. Il metodo ebulliometrico presenterebbe maggiore facilità di applicazione, ma questo genere di sostanze ha con esso un comportamento irregolare come dimostrò anche il Prof. Paternò nelle sue ricerche sul peso molecolare del tannino [2].

Comportamento della sostanza con acido solforico.

Ho sperimentato l'azione di questo reattivo nelle varie condizioni nelle quali viene comunemente impiegato nei laboratori nella speranza di riuscire ad idratare o sdoppiare in qualche modo la molecola della materia colorante. Questa però si è mostrata resistentissima al detto reattivo anche concentrato.

L' ebollizione in acido solforico al 10 % per circa 24 ore non ha avuto altro risultato che di trasformare la materia nella modificazione insolubile sopra descritta.

Lo stesso risultato si è conseguito facendo agire una soluzione di acido solforico al 15 % in tubi chiusi ed alla temperatura di 135° per otto ore consecutive.

L' acido solforico concentrato scioglie la materia colorante pastosa, e la soluzione come si è detto, si può diluire fortemente senza che precipiti, se però si riscalda anche leggermente o dopo del tempo si separa una sostanza insolubile che non pare contenga gruppi solfinici.

Se il riscaldamento è fatto poco al disopra di 100° in modo da determinare lo sviluppo di SO_2 si ottiene una massa bruna insolubile nell' acqua e che trattata dopo ripetute lavature con una soluzione di carbonato sodico cede a questo solvente a caldo una materia bruna dell'aspetto delle materie umiche. Non sembra che in queste condizioni si formi acido rufigallico come ha ottenuto lo Schiff operando sopra al tannino [2]. Potrebbe darsi però che ope-

(1) Zeitschr. f. physikal. Chem. IV, 457.

(2) Gazz. chim. it. 1897, 90.

rando con maggiore quantità di materia e modificando opportunamente le condizioni dell'esperienza si riuscisse ad ottenere questa sostanza, il qual fatto avrebbe una importanza notevole per lo studio della materia di cui è qui parola.

Composti che si ottengono con sali di argento e rame.

Questi composti sono stati preparati partendo dalla combinazione potassica che si ottiene, come ho detto, precipitando con potassa caustica la soluzione alcoolica della materia colorante. La materia bruna così precipitata è affatto insolubile nell'alcool, solubilissima invece nell'acqua. La soluzione acquosa assorbe rapidamente l'ossigeno dell' aria anche quando è stata lavata con alcool in modo da eliminare completamente la potassa posta in eccesso. Essa precipita con sali di bario, calcio, argento, rame, ferro, mercurio, piombo, precipita anche con soluzione di gelatina.

Ho preparato i sali di argento e rame precipitando nel primo caso col nitrato, nel secondo con l'acetato. Il composto di rame seccato nel vuoto si presenta in granuli bruni, lucenti, durissimi; quelli di argento forma dei granuli a superficie iridata. Le analisi del composto di rame vennero eseguite bruciando la materia e riducendo l'ossido di rame a rame metallico in corrente d'idrogeno. Per quello di argento dopo calcinazione si è ripreso il residuo con acido nitrico e precipitato l'argento allo stato di cloruro.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Composto argentico.

	I.	II.
Sostanza presa	0,2412	0,3452
Argento determinato	0,1252	0,1800
Argento $^0/_0$	51,90	52,15

Composto di rame.

	I.	II.
Sostanza presa	0,2365	0,3025
Rame pesato	0,0699	0,0907
Rame $^0/_0$	29,58	30,00

Sebbene nelle determinazioni del composto di rame vi sieno differenze piuttosto sensibili, ciò non ostante si osserva che la quantità di argento corrisponde abbastanza bene con quella di rame; infatti a 52 del primo corrisponde teoricamente 30,5 del secondo.

Se si calcola però l'argento nella formola $C_{19}H_{12}O_9Ag_4$ che dà appunto 52 % di questa base, per il corrispondente sale di rame $C_{19}H_{12}Cu_4O_0$ si ha 39 % di rame considerato allo stato di composto rameoso, e per la formola $C_{19}H_4Cu_2O_9$ invece, 24,7 %.

Si potrebbe spiegare questo fatto ammettendo che precipiti io quelle condizioni un corpo di composizione più complessa come avviene appunto colle combinazioni che formano i tannini con diversi ossidi metallici.

Il composto che più si avvicinerebbe ai dati centesimali ottenuti sarebbe $C_{19}H_{10}Cu_4O_9 + (C_{19}H_{12}O_9)_2Cu_4$ al quale corrisponde appunto il 30,54 % di rame metallico.

Può anche darsi però che si abbia a che far con un composto basico della formola $(C_{19}H_{10}O_{10}Cu_2)CuO$, il quale darebbe 31,9 % di rame metallico.

Ho anche determinato la quantità di potassio contenuta nel composto potassico precipitato nella soluzione alcoolica della materia colorante.

Questo composto venne prima ripetutamente ridisciolto in acqua e riprecipitata con alcool, ed il precipitato ottenuto lavato con alcool fino a che il liquido filtrato non aveva più reazione alcalina.

Debbo notare che per ottenere una precipitazione completa fa d'uopo aggiuugere ogni volta un poco di potassa caustica in modo da rendere il liquido decisamente alcalino.

La determinazione del potassio è stata fatta sotto forma di cloruro nel residuo della calcinazione del composto, seccato alla stufa a 100° C.

Risultati ottenuti.

	I.	II.
Sostanza presa gr.	0,300	0,255
ClK "	0,1070	0,0943
K % "	18,7	19,3

Anche in questo caso la quantità del potassio corrisponde ab-

bastanza bene con quello dell'argento e del rame, infatti a gr. 52 di quello corrispondono gr. 18,83 del secondo, ma se si introducono nella formola su indicata 4 atomi di potassio si ottiene circa il 28,88 % e con tre atomi il 23 %.

Anche in questo caso si ottengono in generale complessi molecolari che possono variare di composizione a seconda delle condizioni nelle quali avvenne la precipitazione.

Debbo però avvertire che il composto potassico è quello pel quale si sono avute le maggiori differenze nelle analisi; infatti nelle molte determinazioni da me fatte in questi precipitati, ho ottenuto cifre variabili da un numero di 15,6 % di K che corrisponderebbe ad un $C_{19}H_{14}O_9K_2$ ed un massimo di 29,16 che corrisponderebbe con qualche approssimazione alla formola $C_{19}H_{12}O_9K_4$.

Trattamento con potassa caustica acquosa.

Grammi 10 di sostanza allo stato umido sono stati posti in una soluzione al 10 % di potassa caustica.

La materia prima si discioglie e forma un liquido verde cupo; riscaldando gradatamente fino quasi all' ebollizione esso passa al rosso bruno.

Il riscaldamento è stato prolungato per 10 minuti eirca, e dopo il raffreddamento, il liquido reso acido con acido soiforico è stato trattato con etere.

L'etere ha estratto una notevole quantità di una materia rosso bruna, in parte solubile in acqua, solubilissima in aleool.

Questa sostanza è stata precipitata con acetato basico di piombo e la lacca piombica decomposta con SH_2, indi filtrato. Dal liquido filtrato si è avuto per evaporazione una materia in parte amorfa resinosa e in parte cristallina. La soluzione di questa materia dà nettamente le reazioni caratteristiche dei fenoli e specialmente della pirocatechina e floroglucina.

Ho potuto eou ripetute cristallizzazioni separare una piccolissima quantità di un composto cristallino il di cui punto di fusione era fra 200-202° C.

Questi cristalli esposti all'aria diventano a poco a poco rossastri e sono solubili in acqua, la soluzione dà col cloruro ferrico una colorazione bleu-verdastra debole. Con acido cloridrico e vaniglina una colorazione rosea caratteristica.

Questi caratteri sembrano sufficienti a indicare in questo caso particolare la presenza di una fioroglucina. Il punto di fusione però non corrisponde con quella ordinaria, il che potrebbe dipendere o da mescolanza con altri fenoli o che si avesse a che fare con un isomero. La piccola quantità di materia ottenuta non mi ha permesso uno studio più accurato e che mi propongo di fare in seguito.

Noto intanto che il Gautier [1] ottenne già molti anni or sono da queste materie coloranti per mezzo della fusione con potassa una floroglucina che si colorava appena in violetto col cloruro ferrico, e che egli chiamò aenoglucina.

Trattamento col bromo.

La soluzione della materia colorante in acido acetico precipita con acqua di bromo. Il precipitato di un colore giallo citrino, lavato e seccato si presenta sotto forma di granuli che polverizzati danno una polvere cristallina. La determinazione del bromo fatta sopra questa materia mediante la combustione con calce in tubi di vetro e precipitazione del bromo allo stato di bromuro di argento, ha dato i seguenti risultati:

I. Sostanza presa	gr.	0,1735		
BrAg	»	0,1716	Br %	42,09
II. Sostanza presa	»	0,2524		
BrAg	»	0,2596	Br %	45,8

Queste due determinazioni presentano differenze in verità troppo sensibili perchè si possa concludere per un composto chimico ben definito. È molto probabile che si abbia invece a che fare con una mescolanza di diversi composti bromurati: infatti il corpo che si ottiene è in parte abbastanza solubile in alcool ed in parte pochissimo o quasi affatto insolubile.

Converrà quindi tentare una separazione mediante cristallizzazione frazionata. Comunque sia il composto su indicato sembra rappresenti la quantità massima di bromo che questa materia può assorbire e con qualche approssimazione corrisponderebbe alla formola $C_{19}H_{12}O_{10}Br_4$, la quale richiede circa il 44,3 % di questo elemento.

[1] Bull. Soc. chim. **28**, 583.

Conclusioni.

Questi pochi risultati da me conseguiti sono ben lungi ancora dall'avere chiarito la costituzione della materia colorante estratta dalle uve, non sono che piccoli tentativi per risolvere l'arduo problema, tuttavia un piccolo passo ancora parmi si sia fatto, specialmente perchè si sono potuti ottenere dei prodotti a reazione fenolica anche per mezzo di reazioni non pirogenate, trattando la materia semplicemente con potassa acquosa e senza ricorrere alla fusione come era stato sempre fatto fin qui.

Il composto potassico che si può precipitare dalla soluzione alcoolica nel modo su indicato può dare agio ad una separazione e depurazione più completa della materia e per la sua solubilità aprirà forse una via a nuove ricerche.

Anche la proprietà di formare col bromo dei composti insolubili come fanno molti fenoli polivalenti può avere qualche importanza, sebbene non possa dire di essere ancora riuscito a separare un composto ben definito.

Lo studio di queste materie presenta difficoltà notevoli, anche perchè i metodi comunemente usati in chimica organica, si mostrano in gran parte inefficaci o insufficienti per esse.

Così non mi è riuscito di preparare alcun composto acetilato, sia per l'azione dell'anidride acetica, nè con il cloruro di acetile. Il cloruro di benzoile reagisce lentamente col compocto potassico su ricordato, ma più si separa acido benzoico e la materia precipita allo stato insolubile senza avere assorbito alcun gruppo benzoilico.

Le analisi organiche elementari lasciano ancora qualche dubbio fra un $C_{10}H_{16}O_{10}$ e un $C_{18}H_{16}O_{9}$ ed è forse probabile che si abbiano tutti due questi aggruppamenti e che si possa riuscire a separarli con una ripetuta precipitazione con etere dal soluto alcoolica.

In quanto alla costituzione chimica nulla si può dire ancora di preciso se non che dal complesso delle reazioni che presentano e per il comportamento loro appare molto probabile che appartenghino ai derivati dei tannini o forse meglio ancora alle materie coloranti derivate dal pirogallolo. Il composto insolubile che si forma da queste sostanze per l'azione dell'ossigeno e del colore ha molti dei caratteri dei così detti *flobafeni* che sono appunto a quanto pare, derivati delle materie tanniche.

Avellino. Laboratorio di Chimica di Vitticoltura ed Enologia. Agosto 1897.

Sopra alcuni composti del cadmio;

nota di F. CANZONERI.

(*Giunta il 21 agosto 1897*).

Collo scopo di contribuire alla soluzione dei problemi relativi alla valenza di quel gruppo di elementi di cui fanno parte lo zinco, il cadmio e il mercurio, già alcuni anni addietro, avevo fatto dei tentativi per preparare il *cloruro cadmioso*, corrispondente al cloruro mercuroso. Fui indotto a ciò dalle grandi analogie ch'esistono tra questi due metalli, i quali appartengono allo stesso sottogruppo del sistema periodico di Mendelejeff, a quello cioè degli elementi più elettronegativi del II gruppo, ed anche dal fatto che tanto il cadmio quanto il mercurio, almeno alle temperature delle densità di vapore, mostrano la molecola costituita da un solo atomo.

È pur vero che il sistema periodico stesso prevede fra il cadmio e il mercurio l'esistenza di un altro elemento, ancora sconosciuto, nel quale con maggior ragione si potrebbero ricercare delle proprietà analoghe a quelle del mercurio, ma in ogni caso, il tentare quella preparazione non era, secondo me, un assurdo tanto più che nel Dizionario del Wurtz si descrive, fra i composti del cadmio, un ossido cadmioso (Cd_2O), ottenuto per l'azione dell'aria sul cadmio.

Del resto il cloruro cadmioso, avuto riguardo alle solubilità relative dei due cloruri di cadmio e di mercurio, sarebbe stato molto più solubile del corrispondente mercuroso, e mi avrebbe forse permesso la determinazione del suo peso molecolare col metodo di Raoult.

Disgraziatamente le esperienze finora istituite non mi hanno condotto allo scopo desiderato, ma d'altra parte, non sono state del tutto inutili poichè mi portarono alla scoperta di un nuovo composto del cadmio, non escludendo la formazione del cloruro cadmioso.

Il comportamento rispettivo del mercurio e del cadmio verso l'acido cloridrico, funzione del calore di formazione dei loro cloruri, facendo rientrare il mercurio nella categoria dei metalli a cloruri insolubili e ad alto peso atomico, che presentano più comunemente forme al minimo, ed escludendone il cadmio, mi fecero fin dal principio scartare la via umida nei tentativi da istituire e

credetti più conveniente di scaldare insieme, in crogiuolo di porcellana, delle quantità equivalonti di cloruro di cadmio e cadmio, ad una temperatura di circa 500°, e raccogliere i vapori che si sarebbero sublimati, dentro un grande bicchiere di cristallizzazione capovolto, sebbene la differenza notevole fra la volatilità del cloruro di cadmio e quella del cadmio rendesse, anche in questo caso, molto dubbio l'esito dell'esperienza.

Esaminando il prodotto rimasto attaccato alle pareti del bicchiere, ho constatato che esso era per la massima parte costituito da cloruro cadmico e solamente una piccola quantità di una polvere grigia, *contenente cloro, era rimasta indisciolta.*

La massa fusa rimanente, fu polverizzata e trattata a varie riprese con acqua calda, con che si sciolse il cloruro di cadmio eccedente e rimase del cadmio fuso, sotto forma di un bottone metallico, insieme ad *una polvere grigio-piombo*, contenente ancora del cloro.

Questi furono i risultati che fin dal 1893 attirarono la mia attenzione e mi spinsero, quest'anno, utilizzando il tempo disponibile, a ripetere quell' esperienza, variandone le condizioni, ed a assicurarmi della composizione di quella *parte insolubile*, che in alcune esperienze risale fino al 5 o al 6 %.

I risultati ottenuti sono stati variabili secondo che si adoperava un eccesso di cloruro, o un eccesso di cadmio, sia scaldando in crogiuolo, sia all'estremità di nn lungo tubo di Boemia. e variabili tresì colla temp eratura.

In generale, la sostanza in esame si presenta sotto forma di una polvere grigio-piombo, in cui non ho potuto distinguere una determinata forma cristallina, insolubile nell'acqua, ma parzialmente decomponibile per il contatto prolungato colla stessa, con formazione di cloruro di cadmio e forse di cadmio. Si scioglie negli acidi cloridrico, nitrico e acetico diluiti, separandosi una quantità variabile di cadmio metallico in iscagliette splendenti, e contiene sempre dell' ossido di cadmio che è dovuto alla parziale ossidazione del cadmio alla temperatura dell'esperienza.

Il primo problema che si presentava era quello di constatare se quel cadmio si separasse per l'azione degli acidi e per la successiva decomposizione del cloruro cadmioso formatosi

$$(Cl_2Cd_2 = CdCl_2 + Cd),$$

come avviene per il mercurio, ovvero preesistente nel miscuglio.

Il colore grigio della sostanza tenderebbe a fare accettare questa seconda ipotesi, ma d'altra parte, considerando che anche il calomelano imbrunisce alla luce, potrebbe ammettersi la prima, tanto più che la maggior parte del cadmio impiegato si raccoglie sotto forma di un bottono perfettamente fuso e non si spiegherebbe il perchè una porzione del cadmio stesso dovesse restare nel resto della massa così estremamente diviso. Ancora non ho potuto risolvere nettamente questo dubbio, ma per le deduzioni che si possono trarre dalle analisi, si tratterebbe di metallo libero già nella massa proveniente dalla fusione, ipotesi che potrebbe essere giustificata dall'altra che il cloruro di cadmio al minimo, formatosi in una prima fase della reazione, si dissociasse coll'ulteriore scaldamento, analogamente a quanto avviene col calomelano.

Esporrò separatamente i risultati delle esperienze fatte con eccesso di cadmio e quelli corrispondenti alle altre in cui adoperavo un eccesso di cloruro. Nel primo caso:

Due grammi di cloruro di cadmio, anteriormente fuso, furono posti in un crogiuolo di porcellana, coperti con ritagli di cadmio (7 ad 8 grammi) e il tutto scaldato fortemente per alcuni minuti, col cannello a gas, fino a fusione tranquilla. Nel secondo:

In un eccesso di cloruro di cadmio appena fuso, ho immerso delle piccole quantità di cadmio, agitando con una bacchetta di vetro.

Dirò fin da ora che mentre nel prodotto grigio proveniente dalla prima operazione esiste, o si ottiene per l'azione degli acidi, del cadmio libero, nell'altro, ottenuto con eccesso di cloruro ch'è quasi bianco, non se ne rinvengono che delle tracce.

Una prima analisi fatta su quest'ultimo prodotto mi fornì; per il cloro, circa il 15 per cento, e per il cadmio il 73 per cento. Dati che mi fecero escludere che si fosse trattato del cloruro cadmioso che richiede il 24 per cento di cloro; tanto più dopo essermi anche accertato che la sostanza conteneva dell'ossido di cadmio.

E allora pensai che il prodotto della reazione potesse essere un ossicloruro della formola: $Cl_2Cd . 2CdO$, la cui composizione centesimale:

Cloro	16,10
Cadmio	76,50

è quella che meglio si avvicina ai dati dell'analisi.

Le mie previsioni furono confermate dalle analisi successive e dalle ulteriori prove.

Scaldando per alcuni minuti, al rosso nascente, le quantità di ossido e di cloruro (¹) corrispondenti alla formola suindicata, intimamente mescolate e poste in un crigiuolino, il miscuglio si fa incandescente e cessato lo scaldamento si presenta sotto forma di una massa durissima, di aspetto granuloso, metallico, come la ghisa, di colore bruno, mentre è ancora calda, e rosso-violaceo eoi raffreddamento.

Essa è quasi insolubile nell'acqua, ma a lungo andare viene da questa parzialmente decomposta nelle due sostanze da cui è costituita. Scaldata su lamina di platino non fonde, non si volatilizza, nè si decompone sensibilmente. Ottenuta per altra via, come nelle varie fusioni di cloruro di cadmio col cadmio, non si presenta più colorata, ma l'aspetto di una polvere bianca pesante.

Tanto i prodotti di fusione del cloruro di cadmio col cadmio, quanto l'ossicloruro, prima di analizzarli, sono stati lavati rapidamente, finchè l'acqua di lavaggio trattata con soluzione di nitrato di argento, non dava più che una leggiera opalescenza.

Una prima determinazione di ossido di cadmio nell' ossicloruro, mi fornì, per cento:

CdO 61

mentre la teoria per un ossicloruro di quella formola richiede per cento:

CdO 58,30

Operavo sciogliendo circa un grammo di sostanza in un piccolo eccesso, misurato, di acido cloridrico o nitrico normale, e saturando poscia l'eccesso di acido libero con soluzione di soda caustica $\frac{N}{10}$ agitando continuamente fino all' inizio del precipitato di $Cd(OH)_2$.

In quel prodotto dunque esisteva un eccesso di ossido, fatto spiegabilissimo poichè, come ho detto più sopra, già l'acqua fredda decompone lentamente il prodotto in cloruro, che trasporta e in ossido, che resta sul filtro.

Pertanto, e avendo osservato che lasciando il prodotto di fusione,

(¹) Il cloruro di cadmio era stato previamente fuso, e fu adoperato io piccolo eccesso; l'ossido preparato per decomposizione del carbonato, era di colore rosso-mattone.

ben polverizzato, per molte ore in contatto dell'acqua, vi si scorgevano due parti: una bruna, che tende a raggiungere il fondo del bicchiere e che doveva contenere tutto l'ossido separatosi, e l'altra biancastra, più leggiera, che resta facilmente in sospensione: ho fatto una specie di separazione frazionata, raccogliendo in un primo filtro la parte più leggiera, in un altro quella un poco più pesante, e in un terzo il resto.

La prima porzione lavata e seccata nel vuoto, sull' H_2SO_4, sottoposta ad una determinazione di ossido, fornì i segnenti risultati:

I. Gr. 0,2945 di sostanza sciolti in 5 cc. di acido nitrico normale, ne assorbirono cc. 3,20; corrispondenti a gr. 0,175 di OCd.

Cioè per cento :

CdO 59,40

Alla stessa porzione, fortemente acidificata con acido nitrico e scaldata, ho aggiunto un eccesso di soluzione di nitrato di argento.

Gr. 0,2945 di sostanza fornirono gr. 0,1833 di ClAg, corrispondenti a gr. 0,0448 di cloro.

Cioè: Cloro, per cento 15,21

mentre la teoria, come abbiamo detto, richiede rispettivamente :

CdO 58,30 e Cloro 16,10 per cento.

L'ossicloruro, anche in questo caso sembrava contenesse ancora circa l'uno per cento di ossido, che basta forse il semplice lavaggio per fargli acquistare.

La terza porzione, più pesante e più bruna, sottoposta all'analisi, come sopra, mi ha dato invece: ‹ Cd, per cento, 68,50, confermando le mie vedute anteriori.

Comunque sia, non mi sembra dubbia la formazione di questo nuovo ossicloruro del cadmio, a cui, dato il modo di formazione e la sua tendenza a decomporsi, bisogna attribuire il carattere di una vera combinazione molecolare, principalmente avuto riguardo al fatto che variando le condizioni della esperienza, come nel caso della fusione di un eccesso di cloruro col cadmio, si forma sempre la stessa sostanza.

Questo composto, infatti, come dimostrano i risultati delle analisi che esporrò qui appresso, costituisce sempre la parte principale dei prodotti di fusione del cadmio col suo cloruro e viceversa.

Finora non si conosceva che un solo ossicloruro di cadmio, della

formola: $Cd \, . \, OH \, . \, Cl$ ottenuto prima da de Schulten [1] in cristalli esagonali, e poscia da Habermann [2], allo stato amorfo.

Riporterò ora le analisi del prodotto ottenuto con eccesso di cadmio ed a temperatura elevata, di cui ho già descritto i caratteri al principio di questa Nota, avvertendo che anche in questo caso, per determinare l'ossido di cadmio mi son servito di una soluzione di acido cloridrico normale, che non discioglie il cadmio, e per determinare il cadmio libero, ho raccolto il metallo sopra un filtro Berzelius, ho incenerito il filtro, ho qnindi trasformato il cadmio in nitrato e questo in ossido.

I. *a*) Gr. 0,202 di sostanza fornirono gr. 0,063 di CdO, corrispondenti a gr. 0,108 di ossicloruro.

I. *b*) La stessa quantità forniva gr. 0,082 di cadmio libero e gr. 0,019 di cloro.

Cioè per cento:

Cadmio libero	43,50
Cloro	9,39

Intanto è da notare che mentre il cloro calcolato sopra gr. 0,108 (ossicloruro) sarebbe il 17,59 %, invece del 16,10, cioè in piccolo eccesso, l'ossicloruro sommato al cadmio libero ci dà, con certa approssimazione, il peso della sostanza adoperata.

Cadmio libero   Ossicloruro
Gr. 0,082 + gr. 0,108 = gr. 0,190, invece di gr. 0,202.

II. *a*) Gr. 0,196 di sostanza, proveniente da altra preparazione, fornirono gr. 0,049 di CdO, corrispondenti a gr. 0,085 di ossicloruro.

II. *b*) Id. Id. fornirono gr. 0,106 di cadmio libero e gr. 0,013 di cloro. Onde:

Cloro, per cento: 6,63;

e cloro calcolato sull'ossicloruro, per cento: 15,40.

Cadmio libero   Ossicloruro
Gr. 0,106 + gr. 0,085 = gr. 0,191, invece di gr. 0,196.

In altre condizioni, adoperando cioè un eccesso di cloruro di cadmio e scaldando meno, il prodotto ottenuto, dopo ripetuti trattamenti con acqua è molto più bianco, come già fu detto, e trat-

(1) Compt. rend. CV, 1674.
(2) Berichte 1884, Ref. 464.

tato cogli acidi diluiti non lascia depositare che piccolissime quantità di cadmio.

I. gr. 0,5646 di sostanza, perfettamente disseccata nel vuoto, in presenza di acido solforico, disciolti in un eccesso di soluzione normale di acido nitrico, ne assorbirono cc. 4,7, corrispondenti a gr. 0,307 di CdO, mentre se tutta la sostanza fosse stata dell'ossicloruro la teoria ne richiederebbe gr. 0,328.

II. gr. 0,2966 di sostanza, fornirono gr. 0,186 di ClAg, corrispondenti a gr. 0,0465 di cloro.

Cioè: Cloro per cento 15,30.

Il prodotto in questo caso sarebbe dunque, quasi tutto costituito dall'ossicloruro $CdCl_2 . 2CdO$, con piccole quantità di cadmio.

Ho scritto parrebbe, poichè i risultati delle analisi su esposte non autorizzano, per ora, a conclusioni definitive. D'altra parte, data la composizione variabile dei miscugli analizzati, quei risultati giustificano senza dubbio le mie vedute anteriori, e in ogni modo rappresentano il complemento di tutto ciò che ho fatto in questo campo e che ho dovuto anticipatamente pubblicare, salvo a ritornare più tardi sull'argomento.

In una determinazione, in cui ottenni circa il 20 % di cloro, io sospettai, infatti, che si trattasse dell'ossicloruro conosciuto: (Cd . OH . Cl), il quale poteva originarsi per l'azione simultanea dell'acqua e dell'ossigeno sul cloruro cadmioso:

$$Cd_2Cl_2 + H_2O + O = 2CdOHCl.$$

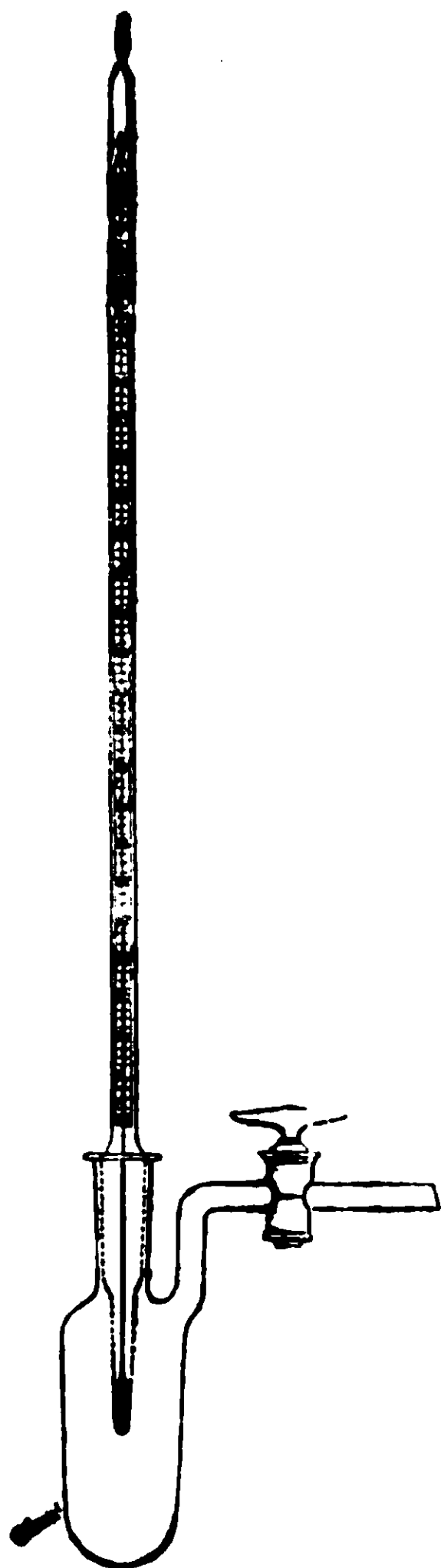
Ma i risultati ulteriori mi han fatto abbandonare questa ipotesi.

Tuttavia debbo dire che lasciando immerse per molti giorni delle lamine di cadmio in una soluzione concentrata di cloruro di cadmio ed esponendole alla luce solare, le parti del cadmio esposte all'aria si ricoprono *di una polvere bianca, insolubile e contenente cloro,* la quale non ho ancora analizzato, ma che potrebbe essere benissimo l'ossicloruro del de Schulten che si forma del cloruro cadmioso per la reazione sopracitata.

Questo ho voluto aggiungere per dimostrare la necessità di ritornare su questo argomento, per chiarire alcuni dubbii che potrebbero condurre a deduzioni importanti, in relazione al problema che mi son proposto.

Bari. R. Scuola Superiore di Commercio. Agosto 1897.

Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi; nota di G. MAGNANINI e G. MALAGNINI.

(Giunta il 27 agosto 1897).

Diamo conto in questa Nota di alcune esperienze che si riferiscono al comportamento di un gaz dissociabile, l'ipoazotide, per rispetto alla conducibilità termica ([1]). È noto dalle esperienze di Berthelot ed Ogier ([2]) che il calorico specifico dei gaz, che non obbediscono alla legge di Boyle-Gay-Lussac, cioè la cui densità varia più considerevolmente colla temperatura, presenta anomalie dipendenti dal lavoro chimico, cioè delle trasformazioni molecolari. Così per la ipoazotide la variazione di calorico specifico fra 100 e 26°, contrariamente a quanto avviene per la maggior parte dei gaz fino ad ora studiati è molto maggiore che fra 100 e 200° corrispondentemente alla maggiore variazione nel grado di dissociazione.

Noi abbiamo studiato la conducibilità termica dei vapori rossi, determinando la velocità di riscaldamento di uno stesso bulbo termometrico immerso in differenti gaz, fra i quali l'ipoazotide, contenuti successivamente in uno stesso vaso di vetro munito di rubinetto, come è indicato dalla figura qui an-

([1]) Io mi trovava nell'aprile 1896 a S. Margherita ligure in compagnia del mio amico il prof. W. Nernst della Università di Göttingen, e parlando del comportamento delle sostanze dissociabili, stabilimmo che io avrei fatto esperienze sulle proprietà termiche dei vapori, in modo particolare di quelli dissociabili. Diamo conto in questa Nota preliminare dei primi risultati ottenuti, avvertendo che ulteriori ricerche, più complete ed estese ad un maggior numero di sostanze, formeranno oggetto di una più estesa memoria.

G. Magnanini.

([2]) Comptes rendus 94, 916.

nessa ($^1/_2$ nat) [1]. La massa gazosa, a pressione atmosferica, veniva portata ad una determinata temperatura (inferiore), immergendo l' apparecchio in un bagno agitato a temperatura costante (acqua od olio). Quando il termometro interno segnava la temperatura del bagno, si chiudeva il rubinetto e si passava rapidamente in un secondo bagno a temperatura più elevata notando le temperature ed i tempi.

I risultati ottenuti si trovano riuniti nelle seguenti tabelle, dove per ciascuna specie di gaz sono indicati i diversi intervalli di temperatura studiati, notando accanto ai tempi, le rispettivi variazioni.

L' ipotesi di raffreddamento del Newton, secondo la quale la quantità di calore dw ceduta in un tempuscolo dt è proporzionale all'eccesso di temperatura dell'ambiente:

$$dw = k(\vartheta - \vartheta_0)dt$$

è applicabile nelle nostre esperienze, tanto per rapporto alla conducibilità propria al vetro ed allo stilo termometrico, quanto per rapporto alla conducibilità vera del gaz. La convenzione che si sottrae alla legge di Newton, è in prima approssimazione trascurabile e l'irraggiamento è pressochè costante. Introducendo la massa termometrica m, il suo calorico specifico c, si ottiene per integrazione, la relazione [2]

$$\frac{1}{t} \,{}^{10}\!\log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0} = 0,4343 \, \frac{k}{mc}.$$

L' espressione $\frac{1}{t} \,{}^{10}\!\log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$ costante per un medesimo apparecchio ed una stessa sostanza negli ordinarii intervalli di temperatura entro il limite degli errori, è stata calcolata prendendo ogni volta per ϑ_1 la temperatura del secondo bagno, e per ϑ_0 il grado del termometro dopo il primo minuto di riscaldamento, calcolando a partire da quel tempo per eliminare così le anomalie del primo periodo. ϑ sono i gradi termometrici corrispondenti ai diversi valori di t.

[1] Metodo di Winkelmann (Wied Ann. **44**, 177). Per temperature più elevate abbiamo usato un apparecchio avente forma sferica e della capacità di circa 100 cc.

[2] Vedi Nernst e Schönflies, " Einführung in die mathematische Behandlung der Naturarwissenschaften, pag. 129.

Aria.

nuti	0°-40°		30-70°		70-110°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	14°,8	—	42°,0	—	79°,6	—
2	23 ,9	—	51 ,4	0,179	90 ,0	0,182
3	28 ,9	0,178	57 ,7	0,178	97 ,2	0,187
4	32 ,4	0,175	61 ,9	0,179	101 ,6	0,186
5	34 ,8	0,171	64 ,7	0,180	104 ,2	0,179
6	36 ,2	0,164	66 ,7	0,187	106 ,5	0,187
7	37 ,4	0,181	67 ,9	0,189	107 ,8	
8	38 ,1	0,160	68 ,7	0,190	108 ,8	
9	38 ,7		69 ,3		109 ,2	
10	39 ,0		69 ,6		109 ,4	
11	39 ,3		69 ,8		109 ,8	
12	39 ,6		70 ,0		109 ,9	
13	39 ,7				110 ,0	
14	39 ,8					
15	39 ,9					

Acido carbonico. *Ossigeno.*

t minuti	30-70°		30-70°	
	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$	ϑ	$\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$
1	41°,0	—	42°,2	—
2	50 ,8	0,164	51 ,8	0,184
3	56 ,8	0,163	58 ,3	0,187
4	61 ,0	0,164	62 ,5	0,189
5	63 ,9	0,165	65 ,1	0,188
6	65 ,9	0,167	66 ,8	0,189
7	67 ,2	0,166	68 ,3	
8	68 ,2		69 ,0	
9	68 ,8		69 ,6	
10	69 ,2		69 ,8	
11	69 ,5		70 ,0	
12	69 ,8			
13	69 ,9			
14	70 ,0			

t minuti	Idrogeno. 0°-40 ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Idrogeno. 50-70° ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Idrogeno. 70-110° ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Ipoazotide (1). 0°-40° ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Ipoazotide (1). 50-70° ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Ipoazotide (1). 70-110° ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$
1	27°,6	—	58°,9	—	93°,4	—	31°,8	—	61°,4	—	90°,0	—
2	36 ,7	0,575	67 ,1	0,579	105 ,2	0,589	38 ,2	0,658	67 ,6	0,554	09 ,0	0,259
3	39 ,0	0,547	69 ,1	0,543	108 ,8	0,570	39 ,3	0,534	69 ,4	0,578	104 ,0	0,261
4	39 ,7		69 ,7		103 ,9		[illegible] ,8		70 ,0		106 ,5	0,252
5	40 ,0		70 ,0		110 ,1		[illegible] ,0				108 ,0	0,250
6											108 ,8	0,244
7											109 ,4	0,258
8											109 ,8	
9											110 ,0	

II. Apparecchio 150-190°.

t minuti	Aria. ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Idrogeno. ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$	Ipoazotide. ϑ	$\frac{1}{t}\log\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{\vartheta-\vartheta_0}$
1	165°,1	—	176°,5	—	163°,5	—
2	177 ,3	0,292	187 ,0	0,653	178 ,3	0,200
3	188 ,8	0,301	190 ,0		179 ,2	0,195
4	186 ,8	0,297			182 ,5	0,182
5	188 ,8	0,829			185 ,0	0,181
6	189 ,6				187 ,0	0,189
7	189 ,8				188 ,2	0,194
8	190 ,0				189 ,0	
9					189 ,6	
10					190 ,6	

(1) Vapori ottenuti dalla ipoazotide liquida.

Dai valori $\frac{1}{t} \log \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0}$ ottenuti, si vede che l'ipoazotide si comporta in modo diverso dagli altri gaz. L' aria, l' acido carbonico, l'ossigeno, conducono, come si sapeva, notevolmente meno dell' idrogeno. Nella ipoazotide invece a temperatura bassa il *riscaldamento* avviene più rapidamente che per l'idrogeno, fra 70–100° più lentamente che per l'idrogeno ma più rapidamente che per l'aria, a temperature superiori (150–190°) più lentamente che per l'aria. Il fatto trova la sua spiegazione nella equazione termochimica:

$$2NO_2 = N_2O_4 + 129K$$

per la quale l' energia viene trasportata nell' interno della massa più fredda in parte sotto forma di calorie di dissociazione. Secondo la teoria cinetica le molecole calde dissociate vicino alla parete calda del recipiente, internandosi per il fatto dei loro movimenti, nella massa più fredda, si riuniscono con sviluppo di calore e questo trasposto di energia continua fino a che si ha equilibrio di temperatura. Per temperature elevate a cui non esistono molecole doppie dissociabili, l'ipoazotide conduce meno dell'aria.

Tenendo conto dei valori K ed ai trovati dal Winkelmann [1] per l'idrogeno e per l' aria si può calcolare dai risultati ottenuti fra 150–190° il valore della conducibilità termica assoluta della ipoazotide riferita a millimetri, milligrammi secondi, e gradi centesimali, per la temperatura di 150° a cui questo gaz è completamente dissociato. Si trova così il valore:

$$K_{150^0} = 0,0033.$$

A temperature inferiori i valori di K che si possono ottenere collo stesso calcolo sono assai superiori ma non hanno naturalmente l' identico significato cinetico che ha K per i gaz non dissociabili.

Modena, Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1897.

---

[1] Landolt e Börnstein, Phys. chem. Tabellen, pag. 874.

Sull'α-acetilcumarina;

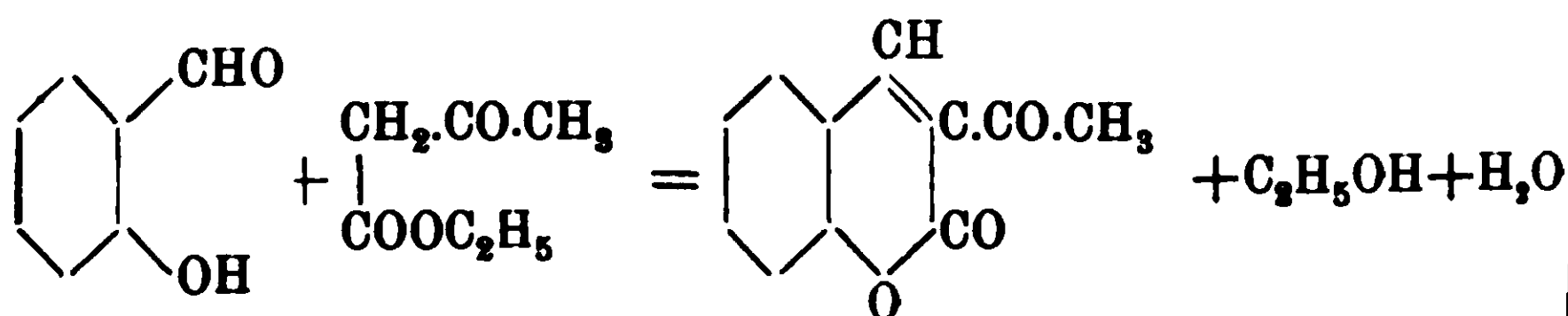
di E. RAP.

(*Giunta il 20 agosto 1897*).

Durante il corso di alcune mie ricerche, che saranno pubblicate fra breve, sul modo di reagire dei corpi contenenti il gruppo —CO—CHCl— con l'aldeide salicilica e degli eteri degli acidi β-alogenati della serie acrilica sui fenoli [1], ebbi occasione di fare agire l'aldeide salicilica con l'etere acetacetico in presenza di anidride acetica.

Dopo che Perkin ottenne i risultati ben conosciuti mediante la nota reazione che da lui piglia nome, poterono avverarsi numerose sintesi nella serie cinnamica ed ossicinnamica e dopo le discussioni che seguirono sul modo, cioè, d'interpretare queste condensazioni, si potè assodare, anche in base ad esperienze apposite, che in tali sintesi è necessario che l'acido contenga il gruppo $X—CH_2 . COOH$ [2].

Ed è per questo che nella reazione fra aldeide salicilica ed etere acetacetico in presenza di anidride acetica, ottenni, com' era da aspettarsi, un derivato della cumarina, cioè l'α-acetilcumarina, secondo il seguente schema:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=C.CO.CH_3\\|\qquad\quad|\\O\text{———}CO\end{cases} + C_2H_5OH + H_2O$$

Quantità equimolecolari di aldeide salicilica e di etere acetacetico furono riscaldati per otto ore con la quantità quadrupla di anidride acetica a bagno maria in palloncino attaccato ad un refrigerante ascendente munito di tubo a cloruro di calcio. Il miscuglio dapprima incoloro assunse gradatamente una colorazione giallo

(1) A queste ultime esperienze aveva già accennato nella mia memoria *sull' α-benzoil-cumarone* comparsa su questa Gazzetta t. XXV, vol. II.

(2) Gazz. chim. ital. t. IX, pag. 587.

rossiccia. Versato in acqua si raccolse al fondo un olio che per addizione di soluzione satura di carbonato sodico cominciò a rapprendersi a poco a poco e dopo circa dodici ore solidificò completamente. Per cristallizzazione dall'alcool fornì aghi bianchi, lunghi (specialmente da soluzioni diluite), fusibili a 123-124^0, che solidificano intorno ai 110^0 e fondono di nuovo alla stessa temperatura.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1895 di sostanza fornirono gr. 0,4878 di CO_2 e gr. 0,0750 di H_2O;

II. gr. 0,1594 di sostanza fornirono gr. 0,4076 di CO_2 e gr. 0,0622 di H_2O.

	I.	II.
C trovato $^0/_0$	70,20	69,74
H „ „	4,39	4,33

Tali numeri portano a un composto avente la formola $C_{11}H_8O_3$ per il quale calcolasi per cento

C 70,21 e H 4,26

Il miglior modo di eseguire la reazione è di non impiegare quantità maggiori ai dodici grammi per ciascuna sostanza e di non adoperare una temperatura superiore ai 105^0.

Il corpo è solubile nei diversi solventi organici, insolubile nell'acqua fredda, discretamente solubile nella calda.

Per provare se esso sia effettivamente una acetilcumarina cominciai col ricercare il gruppo acetilico, poichè i corpi continenti l'aggreppamento CH_3—CO—C danno, trattati con jodio e potassa, jodoformio [1]. E perchè non potesse la formazione di questo attribuirsi a presenza di tracce di alcool, lavai ripetutamente con acqua la sostanza purissima, che seccai poscia in stufa a 100^0 e conservai per parecchi giorni nel vuoto su acido solforico.

Una piccola quantità sciolta in acqua calda e aggiunta di pochi granelli di jodio e poca potassa emise dopo raffreddamento l'odore caratteristico del jodoformio, mentre contemporaneamente si separò

[1] Lieben. Annal. d. Ch. Suppl. VII.

un piccolo deposito cristallino gialliccio, volatile al vapor d'acqua che al microscopio mostrò essere costituito da piccoli cristalli in parte esagonali e in parte a forma di stelle caratteristiche a sei raggi simmetricamente tra loro disposti.

Idrazone. — Il corpo reagisce facilmente con la fenilidrazina: addizionando un piccolo eccesso di una soluzione acetica di questa al corpo precedente sciolto in alcool si ebbe un precipitato che dall'alcool cristallizza in bellissimi aghi, di color giallo-arancio, fusibili a 181-182°.

Gr. 0,2744 di sostanza fornirono cc. 24,7 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 756,5 mm.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_8O_2 . N_2H . C_6H_5$
N %	10,24	10,07

Azione del bromo. β-*bromo-α-acetilcumarina.* — In un saggio preliminare una soluzione di bromo in solfuro di carbonio venne decolorata a freddo per aggiunta di sostanza, indi si avverte sviluppo di acido bromidrico e precipitazione di un nuovo corpo. La reazione fu poi eseguita fuori il contatto dell'aria facendo gocciolare la soluzione di bromo su quella della sostanza impiegando quantità equimolecolari.

Raccolto il nuovo prodotto e cristallizzato dall'alcool fornì cristalli lunghi, sericei, leggerissimi, fusibili a 161-162° e decomponentesi a 166°.

Nella determinazione del bromo gr. 0,2513 di sostanza fornirono gr. 0,1781 di AgBr, da cui desumesi il 30,15 % di bromo. Mentre era da aspettarsi un composto di addizione bibromurato come avviene con la cumarina, si ottiene un composto monobromurato di sostituzione, poichè per il primo calcolasi il 45,97 % di bromo, per il secondo il 29,96 %.

Per constatare poi ove si sostituì il bromo se nel nucleo benzolico o in quello cumarinico, sottoposi il corpo alla fusione con la potassa. Operandosi cautamente senza elevar troppo la temperatura nè protraendo di molto la fusione dovevasi ottenere nel primo caso un acido monobromosalicilico, nel secondo invece acido salicilico.

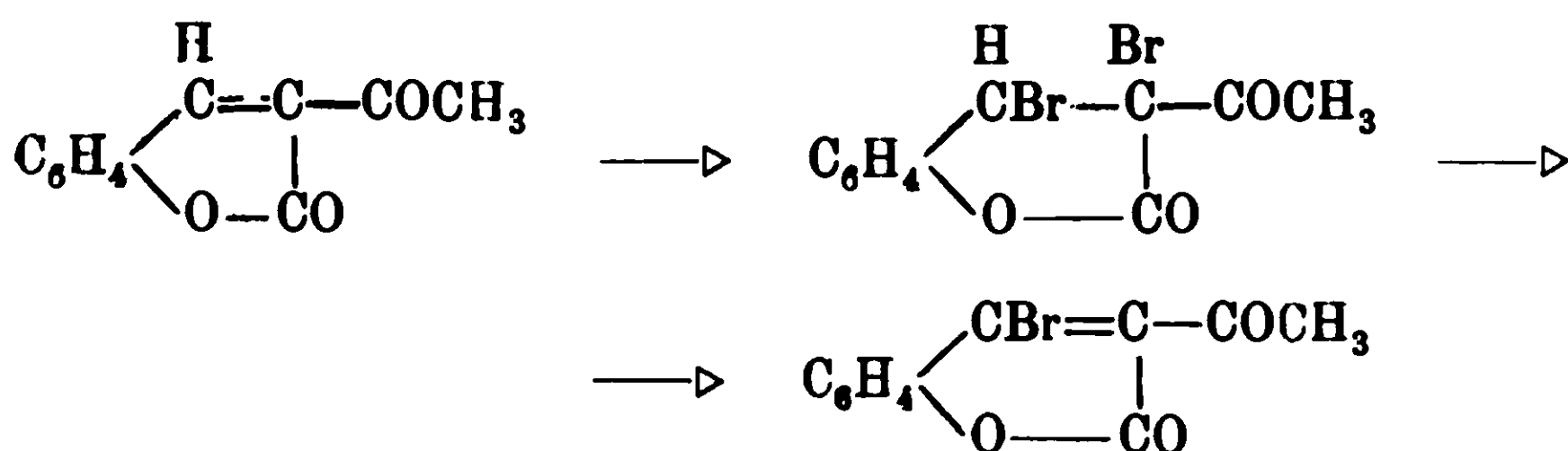
La fusione fu fatta in capsula di argento, interponendo tra essa e la fiamma un disco di amianto: fusa la potassa vi aggiunsi a

poco a poco il bromoderivato e poscia protrassi il riscaldamento par circa 10 minuti.

Trattai poscia il prodotto della fusione con acqua io cui si sciolse, la soluzione acidificai con acido solforico diluito; astrassi in seguito con e etere per evaporazione di questo rimase un residuo sciropposo rosso-bruno da cui mediante ligroina ricavai una sostanza cristallizzata in aghi, esente di bromo, mostrante la reazione fenolica violetta con percloruro di ferro e fusibile a 154-155°, corrispondente perciò all'acido salicilico.

Da queste esperienze appare dunque che il bromo che sia entrato, come del resto era da aspettarsi, nel nucleo cumarinico, lo sviluppo di acido bromidrico durante la reazione dimostra che mentre in un primo istante si forma un composto di addizione si elimina tosto l'acido in parola secondo il seguente schema:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}=C-COCH_3\\ O-\overset{|}{CO}\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}Br-\overset{Br}{C}-COCH_3\\ O-\overset{|}{CO}\end{matrix}\right. \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CBr=C-COCH_3\\ O-\overset{|}{CO}\end{matrix}\right.$$

Non resta dunque più alcun dubbio sulla costituzione del corpo risultante nella reazione tra l'aldeide salicilica e l'etere acetacetico, che debba, cioè, considerarsi come *α-acetilcumarina.*

Continuerò lo studio, già iniziato, sul comportamento di questa sostanza verso la potassa acquosa l'etilato sodico, i joduri alcoolici in presenza di alcoolato sodico, i riducenti e gli ossidanti.

L'aldeide salicilica ohe io impiegai proveniva dalla fabbrica de Hàen di Hannover ed era intensamente colorata in rosso ciliegia. Nella distillazione una discreta quantità che passò tra 100° e 194°.

Avendo fatto reagire questa separatamente con l'etere acetacetico nelle condizioni sopra date, ottenni una sostanza diversa, che cristallizzò in grossi prismi appiattiti, duri, trasparenti fusibili a

103-104° e che trattata con fenilidrazina diede un corpo azotato costituito da aghi gialli fusibili a 142°. Questo punto di fusione coincide con quello dell'idrazone della aldeide salicilica.

Un corpo fusibile a 103-104° fu descritto da Perkin (1), che lo ottenne trattando l'aldeide salicilica con l'anidride acetica a 150° e lo considerò come un prodotto di addizione $C_7H_6O_2 . C_4H_6O_3$.

Non avendo potuto continuar lo studio per mancanza di materiale a fine di stabilir l'identità oppur no dei due corpi, spero di farlo in seguito se m'è dato di ricavare la stessa aldeide.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Agosto 1897.

Su un nuovo modo di genesi del triossimetilene;

nota preliminare di G. GRASSI CRISTALDI.

(Giunta il 13 agosto 1897).

Quando i valori dell' acido mono-cloro-acetico si fanno passare per un tubo di vetro infusibile, scaldato al rosso-ciliegia incipiente, insieme con poca sostanza inalterata, si ottiene un liquido denso senza colore e nel contempo si svolge un miscuglio gassoso di acido cloridrico ed ossido di carbonio.

Il liquido è fumante e par che sciolga un gran volume di acido cloridrico, dappoichè, riscaldato su b. m. verso 50 gradi, svolge gran copia di questo gas. Potrebbe anche darsi che siasi formato un composto così poco stabile che col più lieve riscaldamento si decomponga. Per accertarmi di ciò, lo cercai di distillare nel vuoto con una pompa a mercurio; ma tanto con un buon raffreddamento, quanto a temperatura ordinaria, ottenni lo stesso sviluppo di acido cloridrico. Cessato il quale, si potè fare il vuoto nell'apparecchio, ed a 15 mm. di pressione ed alla temperatura di 32° distillò un liquido che a poco a poco tanto nel collettore quanto nella canna del refrigerante si trasformò in gran parte in una sostanza solida,

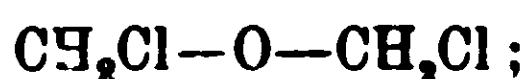
(1) Ann. d Ch. voi. 146, pag. 371.

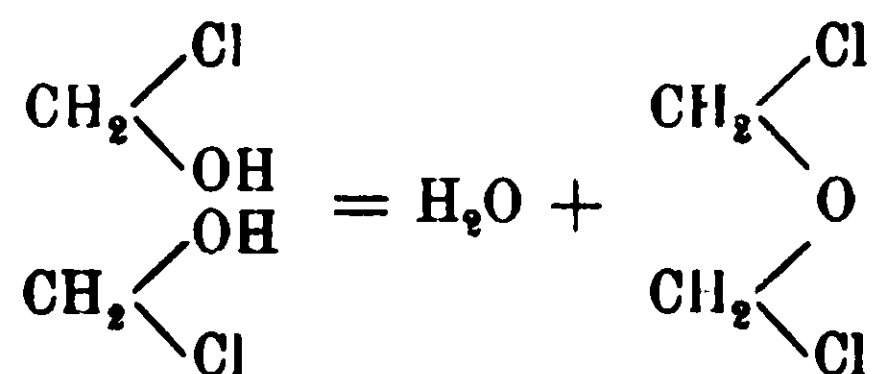
bianca, coo aspetto cristallino, insolubile nell' acqua fredda, nell'alcool e nell'etere.

Si fonde a 173-174°, ha odore fortemente pungente, e come potei confermare coll'analisi, non è altro che uno dei polimeri della formaldeide: il così detto triossimetilene.

Il liquido, separato dal triossimetilene per filtrazione alla pompa, bolle da 95 a 106°, ed è una miscela di acido formico ed etere di-cloro-metilico simmetrico. La formazione dell'acido formico devesi all'ossidazione subita dall'aldeide corrispondente. Infatti facendo procedere la decomposizione in corrente di acido cloridrico o di anidride carbonica, se ne formano solo piccolissime quantità. Talchè, prescindendo dall'acido formico, che ho poi evitato eliminando l' aria dall' apparecchio, il liquido è semplicemente costituito da ossido di di-cloro-metile simmetrico ottenuto la prima volta da Regnault ([1]) per azione della luce diffusa sulla miscela di cloro ed ossido di metile e da Tischtschenko ([2]) per azione dell' acido cioridrico sul triossimetilene.

Esso può considerarsi come un prodotto secondario della decomposizione dell'acido cloro-acetico, in quanto che l'acido cloridrico, generatosi nella reazione, reagendo sull'aldeide metilica polimerizzata, può aver condotto al composto suddetto:

$$CH_2Cl-O-CH_2Cl\,;$$

oppure reagendo sull' aldeide monomolecolare, può aver generato la cloridrina più semplice che si conosca, la metilen-cloridrina ([3]), la quale, perdendo gli elementi di una molecola di acqua dia:

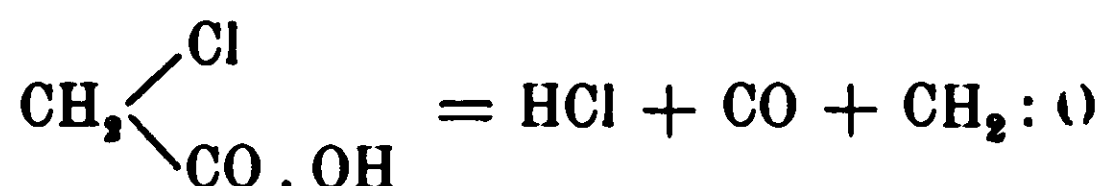
$$\begin{matrix} CH_2\langle^{Cl}_{OH} \\ CH_2\langle^{OH}_{Cl} \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2\langle^{Cl} \\ \quad O \\ CH_2\langle_{Cl} \end{matrix}$$

Se così fosse, allora l'acido mono-cloro-acetico, scaldato al di-

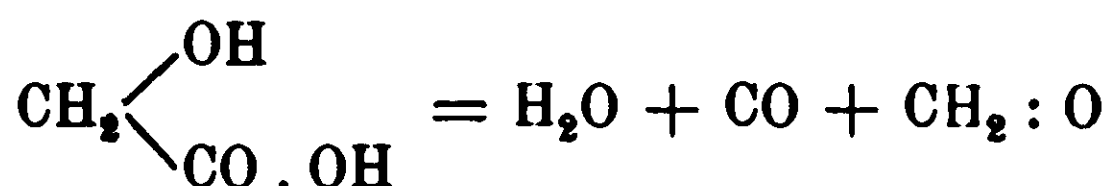
([1]) Annalen, 24, 31. V. I, 292: 3ª ediz.

([2]) Journal der russischen ch. Gesellschaft 19, 478; Beilstein, idem.

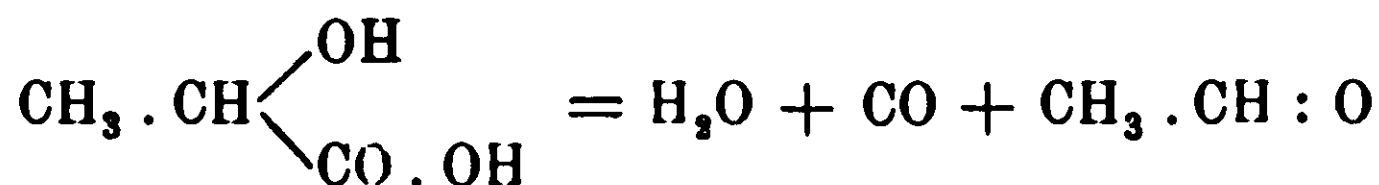
([3]) Lösekann, Chem. Ztg. XIV, 1408; Ber. XXIV, 196 (e), (1891).

sopra del suo punto di ebollizione, si decomporrebbe nettamente in acido cloridrico, ossido di carbonio ed aldeide formica:

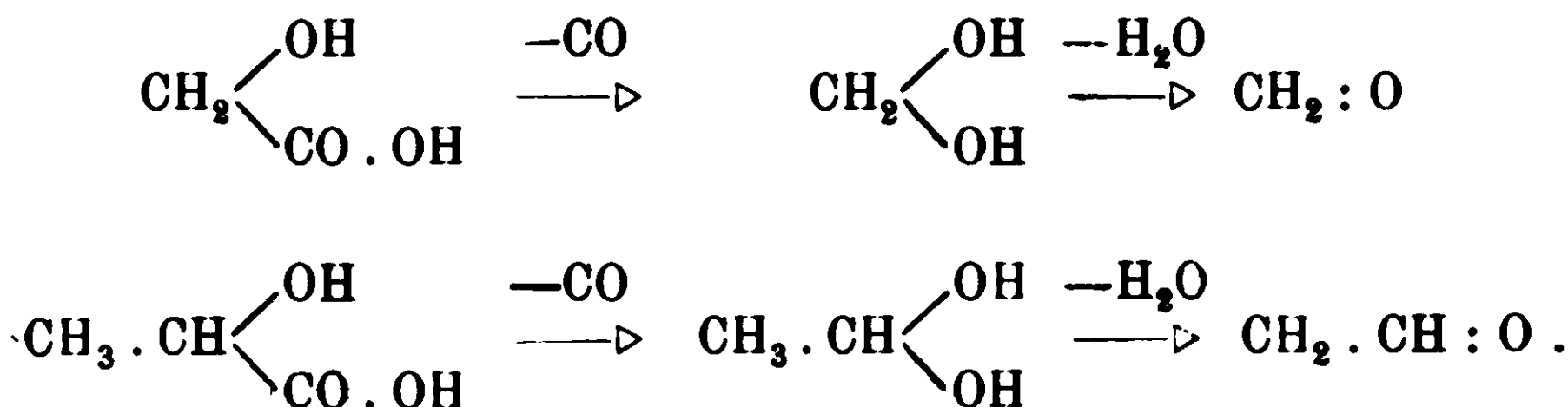
$$CH_2\left\langle\begin{matrix}Cl\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right. = HCl + CO + CH_2 : O$$

E in questo caso si comporterebbe come l'acido glicolico, il quale, com'è noto, scaldato con acido solforico, si decompone in acqua, ossido di carbonio ed aldeide formica [1]:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right. = H_2O + CO + CH_2 : O$$

che poi si polimerizza e si trasforma nel triossimetilene.

Decomposizione perfettamente analoga a quella offerta dall'acido lattico [2] che riscaldato del pari con acido solforico, si decompone in acqua, ossido di carbonio ed aldeide etilica

$$CH_3\,.\,CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right. = H_2O + CO + CH_3\,.\,CH : O$$

Ma se poi vogliamo estendere a questi composti la decomposizione ossicarbonica, si può ammettere che col riscaldamento dapprima avvenga l'eliminazione dell'ossido di carbonio, e poscia quella degli elementi di una molecola di acqua, precisamente secondo i seguenti schemi:

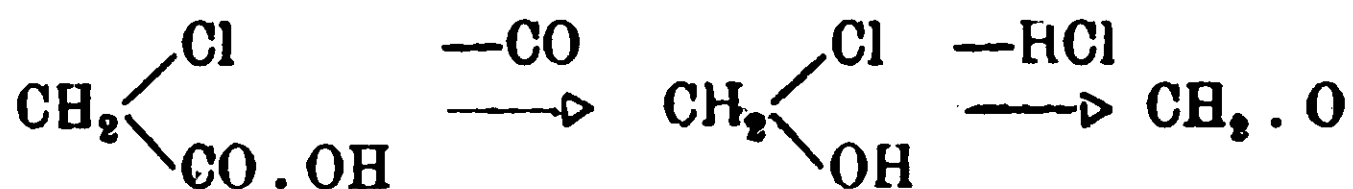
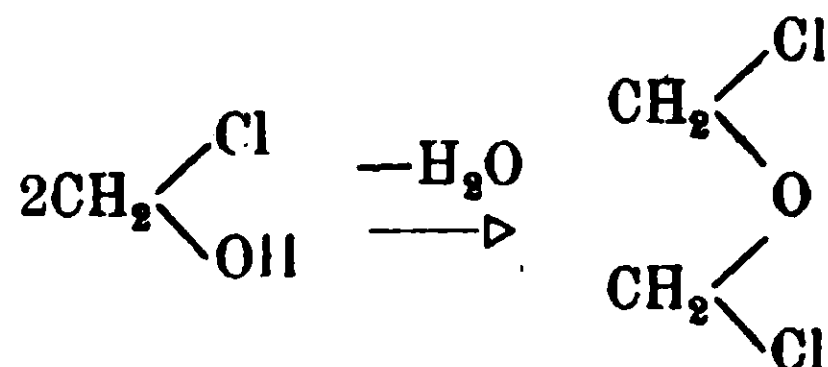
$$CH_2\left\langle\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{-CO} CH_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{-H_2O} CH_2 : O$$

$$CH_3\,.\,CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{-CO} CH_3\,.\,CH\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{-H_2O} CH_2\,.\,CH : O\,.$$

(1) Heintz, Ann. 126, 43.
(2) Pelouze, Ann. 53, 121.

E applicando allora all'acido cloro-acetico la stessa decomposizione ossicarbonica, avremo:

$$CH_2\langle^{Cl}_{CO.OH} \xrightarrow{-CO} CH_2\langle^{Cl}_{OH} \xrightarrow{-HCl} CH_2.O$$

da cui:

$$2CH_2\langle^{Cl}_{OH} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_2\langle^{Cl} \\ \quad O \\ CH_2\langle_{Cl} \end{matrix}$$

Accettando quest' ultima ipotesi, si è in grado di spiegare, sia la formazione simultanea dell' etere dicloro-metilico e del triossimetilene disciolto in esso, sia la separazione del triossimetilene durante la distillazione del prodotto della decomposizione dell' acido cloro-acetico.

Ho voluto per ora comunicare questi primi risultati per fare rilevare l'importanza dello studio di questa decomposizione e dei prodotti che ne derivano, specialmente del triossimetilene, il cui rendimento è maggiore di quello ricavato cogli altri processi chimici.

Catania. Istituto Chimico della R. Università, Luglio 1897.

Sopra l' energia di alcune basi a funzione mista;

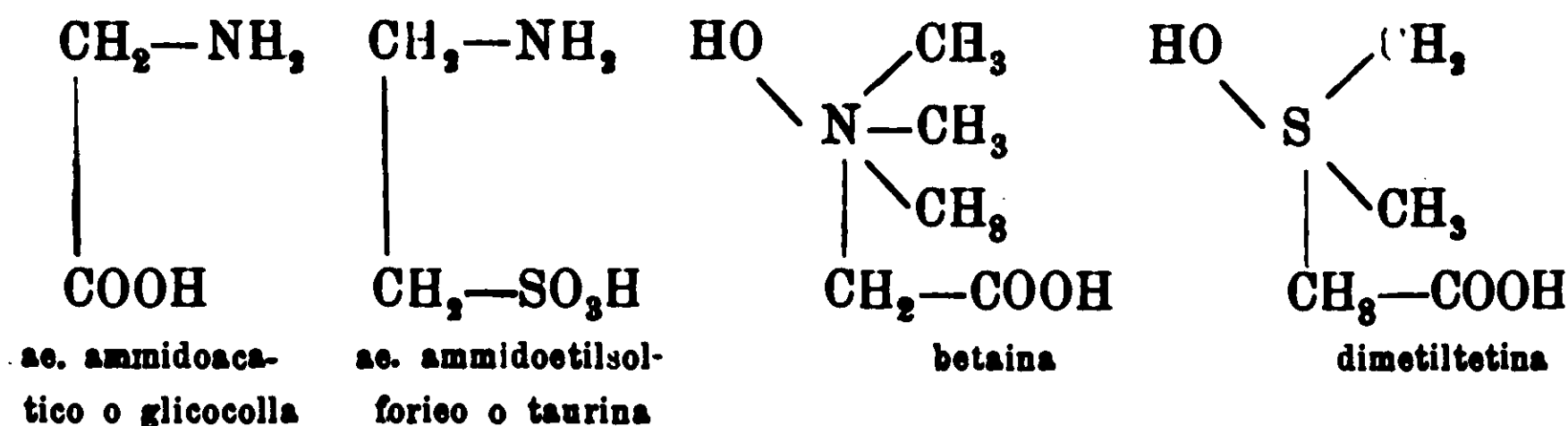
memoria di G. CARRARA e U. ROSSI.

(*Giunta il 5 settembre 1897*).

Per basi a funzione mista intendiamo quelle che hanno nella stessa molecola un gruppo a funzione acida e un gruppo a funzione basica, come gli ammidoacidi e composti analoghi. Queste sostanze in generale manifestano ora deboli proprietà basiche, ora deboli proprietà acide e qualche volta sono neutre, per effetto, si dice, di

una salificazione interna *che* avviene tra la funzione acida e la funzione basica.

Esempi di questi tipi di sostanze sarebbero:

CH_2-NH_2	CH_2-NH_2	$HO\diagdown N(CH_3)_3$	$HO\diagdown S(CH_3)_2$
$COOH$	CH_2-SO_3H	CH_2-COOH	CH_2-COOH
ac. ammidoacetico o glicocolla	ac. ammidoetilsolforico o taurina	betaina	dimetiltetina

La glicocolla mostra ora un leggero carattere basico con la formazione di un cloridrato per addizione di acido cloridrico, ora un leggero carattere acido formando dei sali baritici. Malgrado ciò Erlenmayer e Sigel ([1]) credono le spetti la formola chiusa che sotto esporremo. La conducibilità elettrica della glicocolla è piccolissima e tale da ritenerla dovuta all'acqua solvente (per $v=128$, $\mu_v=0,306$). Ostwald dice che non si può chiamare acido nè ritenerla tale dal suo comportamento ([2]), il quale sarebbe piuttosto quello di un sale neutro. Più recentemente I. Sakurai ([3]) confermava questo modo di vedere e riteneva egli pure la glicocolla come un nucleo chiuso ed estendeva questo modo di vedere, come avevano fatto del resto anche Erlenmayer e Sigel, ad altri amidoacidi come l'acido asparaginico, asparagina. I. Walker ([4]) appoggiandosi alla conducibilità elettrica del cloridrato e di alcuni suoi derivati, come la fenilglicocolla ecc. e Tilden e Forster ([5]) alla reazione della glicocolla col cloruro di nitrosile, ritennero avere la glicocolla la formola aperta. I. Sakurài ([6]) però ritiene non sia stata detta ancora l'ultima parola sopra la conducibilità elettrica dei derivati della glicocolla, perchè questi per addizione di acqua possono dare la catena aperta. Ci siamo estesi un poco sopra questa sostanza che rappresenta uno dei tipi delle basi a funzione mista delle quali intendiamo occu-

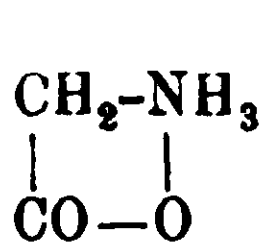
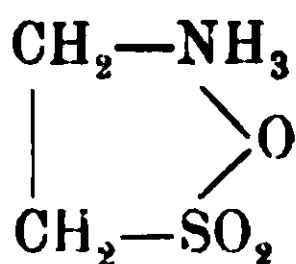
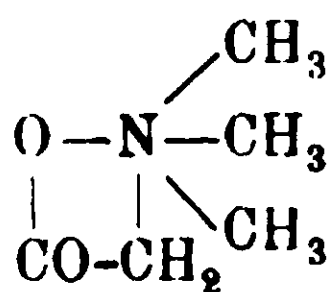
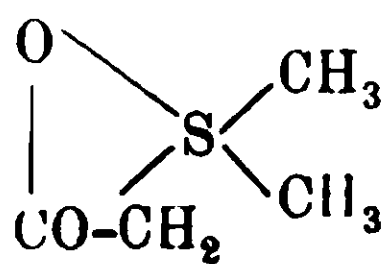
([1]) Liebig's Annalen, CLXXVI, pag. 851.
([2]) Journal für prakt. Chem., XXXII, 869; Zeitschr. f. Physikal. Chem., III, 189.
([3]) Chem. Central Blatt, 1894, I, 1150.
([4]) " " " 1894, I, 1151.
([5]) " " " 1895, II, 30.
([6]) " " " 1896, I, 800.

parci per mostrare come la questione della formola sia tutt'altro che risolta.

La taurina, contrariamente a quanto fa la glicocolla, non forma sali con gli acidi, ma si comporta come un debole acido essa stessa, formando sali con ossidi metallici. Anche per essa è stata proposta e oramai accettata generalmente la formola chiusa.

La betaina e la tetina hanno un comportamento neutro, perchè, se si fa agire sopra i loro cloruri o bromuri l'ossido di argento si ottiene una soluzione neutra, e se si lascia questa soluzione spontaneamente nel vuoto sopra l' acido solforico ad evaporare, si ottiene cristallizzato non più l'idrato di queste basi, ma l'anidride.

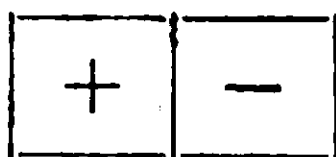
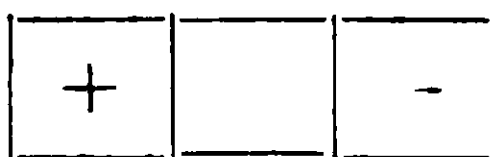
In ultima analisi è lo stesso fenomeno che si ammette succeda nella glicocolla e nella taurina solo che queste derivando dall'ammoniaca, il nucleo chiuso per effetto della salificazione interna può formarsi per semplice addizione senza supporre la formazione intermedia dell'acqua, mentre invece nella betaina e nelle tetme che derivano dagli ammonii o solfonii la salificazione interna non si può immaginare senza supporre una eliminazione di acqua.

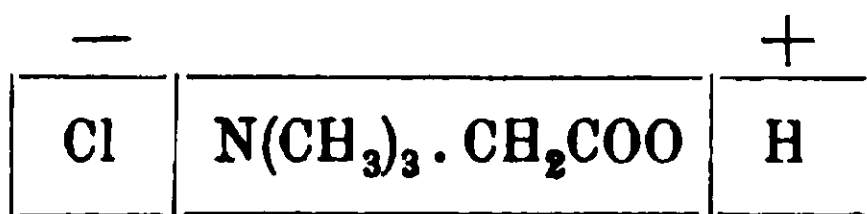
Così dunque si vengono ad avere, invece delle basi a funzione mista, dei nuclei chiusi colle formolo seguenti :

CH_2-NH_3	CH_2-NH_3	CH_3	O CH_3
$\vert \quad \vert$	$\vert \quad > O$	$O-N-CH_3$	$\vert \quad > S <$
$CO-O$	CH_2-SO_2	$CO-CH_2 \quad CH_3$	$CO-CH_2 \quad CH_3$
glicocolla	taurina	betaina	tetina

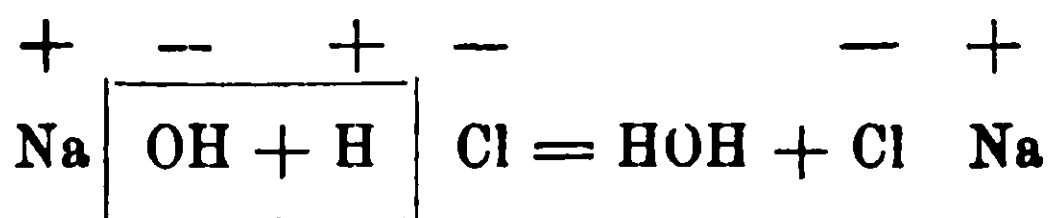
A conferma di questo modo di vedere abbiamo alcuni fatti e cioè che il peso molecolare della glicocolla determinato da Curtius [1] e quello delle tetioe determinato da uno di noi [2] porta ad ammettere per queste sostanze in soluzione acquosa il peso molecolare semplice. Ciò indica che in queste sostanze non c' è jonizzazione, mentre, se si volessero ammettere le formolo prime sopra scritte ci sarebbero dei gruppi che, almeno per le ultime, dovrebbero dare una apprezzabile dissociazione e perciò un peso molecolare più piccolo di quello trovato.

[1] Berichte XXIII, 3041.

[2] G. Carrara, Gazz. chim. ital. XXIII, I, 500.

Dal punto di vista della teoria della dissociazione elettrolitica questo fenomeno di salificazione interna si presentava di on grandissimo interesse. Nel fenomeno della dissociazione degli elettroliti noi ci troviamo di fronte al fatto che la molecola si può, per la cariea elettrica, dividere in due parti aventi cariche eguali ed opposte

mentre la molecola di queste sostanze oltre che queste due parti ne contiene una terza neutra

La teoria può, fino ad un certo punto, prevedere il comportamento di queste interessanti sostanze in soluzione acquosa. Difatti, se prendiamo il caso pratico della betaina, per esempio, che supponiamo allo stato di cloridrato avremo

$$\overset{-}{\boxed{\mathrm{Cl}}}\,\boxed{\mathrm{N(CH_3)_3 . CH_2COO}}\,\overset{+}{\boxed{\mathrm{H}}}$$

da una parte il cloro trovandosi unito ad un gruppo elettropositivo tenderà a staccarsi per assumere lo stato di jone e la molecola si dissocierà, come avviene nei cloruri e nei cloridrati di forti basi; dall'altra anche l'idrogeno acido del carbossile tenderà a staccarsi per assumere esso pure lo stato jonico. Cosicchè il residuo centrale si troverà nelle stesse condizioni in cui si trovano il residuo di un acido e di una base quando sono in presenza nella stessa soluzione formando acqua

$$\overset{+}{\mathrm{Na}}\,\boxed{\overset{-}{\mathrm{OH}} + \overset{+}{\mathrm{H}}}\,\overset{-}{\mathrm{Cl}} = \mathrm{HOH} + \overset{-}{\mathrm{Cl}}\;\;\overset{+}{\mathrm{Na}}$$

cioè un non elettrolite. Nel caso della betaina sarà invece il sale interno o l'anidride quello che si formerà per effetto della reci-

proca neutralizzazione delle cariche elettriche uguali ed opposte. Eliminato questo termine medio dall'equilibrio elettrico l'jonizzazione [1] proseguirà rapidamente e sarà sostenuta dalle cariche elettriche eguali e contrarie del Cl e del H. Il risultato finale sarà la presenza in soluzione acquosa dell'acido cloridrico e dell'anidride.

Se poi supponiamo che per un momento in soluzione acquosa possa formarsi l'idrato di betaina, subito per effetto dell' jonizzazione si formerà acqua e anidride non elettrolite.

Queste sarebbero quelle previsioni della teoria le quali darebbero ragione delle formolo dedotte dal comportamento chimico di tali sostanze. Queste basi dal punto di vista della loro energia in relazione col fenomeno della salificazione interna sono state poco studiate con mezzi chimico-fisici. Senza parlare di alcune determinazioni fatte incidentalmente e con intendimenti del tutto diversi, accenneremo solo alle misure di conducibilità elettrica fatte da Bredig [2] del cloridrato di betaina. Il Bredig, avendo egli pure esaminato il cloridrato di questa sostanza, fa rilevare in una Nota l'interesse speciale che presenta la sua molecola; di avere cioè insieme una carica negativa e positiva che si neutralizzano mutuamente. Uno di noi [3], descrivendo una nuova serie di composti del selenio, le selenetine analoghe alle tetine, accennava all'importanza delle due opposte funzioni esistenti nella molecola e si proponeva un confronto quantitativo.

Col presente lavoro abbiamo impreso appunto a studiare l'energia di qualcuna di queste basi allo scopo di vedere quanto vi fosse di vero nelle previsioni della teoria cercando poi, dal confronto con altre nelle quali non si poteva ammettere il fenomeno della salificazione interna, di vedere anche quale influenza questo fatto apportava all' energia della base e se fosse possibile stabilire con metodi chimico-fisici un criterio diagnostico di questa salificazione interna.

(1) Il vocabolo jonizzazione lo adopero per indicare la formazione degli joni secondo la teoria della dissociazione elettrolitica oel senso di Arrhenius, Ostwald, Nernst, e non nel senso usato da Lodge, Fitzgerald, Traube (vedi a questo proposito Berichte, XXV, p. 2989) contrario ad essa.

G. Carrara.

(2) Bredig, Zeitschrift f. Physikal. Chem., vol. XIII, pag. 323 (vedi nota).

(3) G. Carrara, Gazz. chim. ital., XXIV, II, 1894.

Lo studio dell'energia delle basi in generale è stato oggetto di numerose ricerche per parte di molti sperimentatori; rammenteremo i lavori di Warder ([1]), Reicher ([2]), Ostwald ([3]), Will e Bredig ([4]), Walker ([5]), Bugayzki ([6]), Lellmann e suoi scolari ([7]), Bredig ([8]), Walker e Aston ([9]), Myers ([10]) ecc.

I metodi adattati nelle determinazioni sono diversi, ma quelli che hanno dato i migliori risultati per le basi deboli, come appare principalmente dai lavori di Ostwald, Walker, Bredig sopra citati, sono la misura della conducibilità elettrica e quella dell' idrolisi dei loro sali valutata per mezzo della catalisi dell'acetato di metile, o la velocità di saponificazione degli eteri con le basi stesse. Quest'ultimo metodo però per le basi molto deboli, come si dimostravano quelle che noi imprendevamo a studiare, non era applicabile

Ci siamo attenuti perciò ai primi due; abbiamo cioè prima determinato la conducibilità elettrica molecolare delle basi e di alcuni loro sali, cloruri e bromuri; usando il solito metodo di Kohlrausch delle correnti alternate e telefono; poi la catalisi dell' acetato di metile per mezzo de sali di queste basi.

Le sostanze vennero preparate io laboratorio, ad eccezione del cloridrato di betaina che proveniva dalla fabbrica Kahlbaum; tutte vennero analizzate per garanzia della purezza. Una vera difficoltà si incontra nella preparazione delle basi dai loro cloruri e bromuri con ossido di argento umido. Per eliminare le ultime tracce di alogeno occorro sempre un piccolo eccesso di ossido di argento, il quale si scioglie un poco nella soluzione della base, e se si tenta di precipitarlo con la corrispondente quantità di acido cloridrico, si arriva ad un punto nel quale, forse per la solubilità del cloruro o bromuro di argento nella base, una piccola quantita di cloro o

([1]) Amor. Chem. Journal, III, 5 e Berichte d. D. Chem. Gesell., XIV, pag. 1361, an. 1881.
([2]) Liebig's Annalen, CCXXVIII, 257.
([3]) Journal f. praktische Chem. XXXV, 112.
([4]) Berichte d. D. Chem. Gesell. XXI, 2777.
([5]) Zeitschrift f. physikal. Chem., IV, 319.
([6]) Ib., VIII, 398.
([7]) Liebig's Annalen, CCLX, CCLXIII, CCLXXIV.
([8]) Zeitschrift f. physikal. Chem., XIII, 289.
([9]) Journal af. Chem. Soc., anno 1896, 576-586.
([10]) Rec. trav. chim. Pays Bas XII, 315-389.

di argento permane. In questo caso noi lasciavamo evaporare la soluzione nel vuoto sopra l'acido solforico e il residuo lo riprendevamo coo alcool assoluto, allora l'argento restava indisciolto.

CONDUCIBILITÀ ELETTRICA.

Assieme ai nostri risultati riporteremo quelli che si trovano nella letteratura sopra queste basi. Indicheremo con v il numero di litri in cui è sciolta la grammimolecola; con M_v la conducibilità molecolare osservata sottraendavi prima quella che spetta all' acqua solvente. Per il calcolo abbiamo adoperato la formula adottata da Bredig e della quale diamo ragione più sotto.

La conducibilità direttamente osservata di uu sale idroliticamente dissociato M_v è uguale alla somma delle conducibilità della parte del sale non idrolizzato e della conducibilità della parte di acido idrolizzato. Se x è la frazione idrolizzata, e μ_v la conducibilità del sale per quella diluizione, si avrà, nel caso che si studi un eloridrato, essendo μ_{HCl} la conducibilibità limite dell'acido cloridrico [1]

$$M_v = (1-x)\mu_v + x\mu_{HCl}$$

cioè

$$x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl} - \mu_v} \qquad \text{(I)}$$

Ora l'espressione dell'equazione fondamentale di Guldberg e Waage sopra le masse attive, cioè che il coefficiente di affinità è proporzionali alle masse attive

$$K \cdot p \cdot q = K_1 p_1 q_1$$

dove K e K_1 sono le costanti di affinità e $p\, q\, p_1 q_1$ sono le masse attive, si può trasformare nell'altra: i coefficienti di affinità o di dissociazione sono proporzionali alla dissociazione nell'unità di volume.

(1) Veramente sarebbe megiio iotredorre il valore della condocibilità molecolare dell'acido cloridrico a v; essendo gli acidi cloridrico e bromidrico acidi quasi completamente dissociati anche a piccole diluizloni, si può introdurre un valare medio e come abbiamo fatto noi il valore limite.

Nel caso dell'idrolisi di un sale le masse attive, o dissociazioni attive, sono quelle dell'acido e della base formatisi, del sale non scomposto e dell'acqua. Perciò:

([1]) K(acido attivo), x(base attiva)$=K_1$(sale attivo), x(acqua attiva)

$$\frac{K}{K_1} = \frac{\text{sale att. } x \text{ acq. att.}}{\text{ac. att. } x \text{ base att.}}$$

E poichè l'acido e la base variano nello stesso rapporto rispetto alla molecola salina, l'equazione è stata ridotta da Arrhenius alla formola generale

([2])
$$\frac{K_3}{K_4} = \frac{v(1-x)}{x^2} \qquad \text{(II)}$$

in cui v è la diluizione dei cloridrati o dei bromidrati in litri per grammomolecola; x il grado di idrolisi per una molecola di sale; K_3 la costante di affinità o di dissociazione della base debole sotto forma di cloridrato e di bromidrato; K_4 la costante di affinità o di dissociazione dell'acqua. Introducendo nella (II) il valore di x che, come vedremo, si può avere dalla (I) potremo calcolare il rapporto $\frac{K_3}{K_4}$ che deve essere costante.

Nella (I) esiste l'incognita μ_v conducibilità del sale supposto non idrolizzato. Questa conducibilità in alcuni casi studiati da Bredig, venne determinata aggiungendo un eccesso di base libera al sale per impedire l'idrolisi.

Noi l'abbiamo calcolata basandoci sopra l'osservazione fatta per la prima volta da Ostwald ([3]) per gli anioni e confermata da Bredig ([4]) per i kationi, che joni aventi un numero superiore a 12 atomi possiedono una velocità di migrazione, la quale non dipende in modo apprezzabile dalla natura degli atomi, ma solo dal loro numero e le differenze sono tanto più piccole quanto più grande è il numero di atomi. Cosicchè si può ritenere che la velocità di mi-

([1]) Walker, Zeitschrift f. physikal. Chem., IV, pag. 317.
([2]) Bredig, Zeitschrift f. physikal. Chem., XIII, pag, 331.
([3]) Zeitschrift f. physikal. Chem, II, 850.
([4]) Loco citato.

grazione dei kationi delle basi da noi esaminate oscilla di poco intorno a 85. Esiste qualche eccezione specialmente per il primo termine delle serie, il quale ha ordinariamente una velocità di migrazione più elevata; così per esempio $N(CH_3)_4 = 48,6$, mentre $NCH_3(C_2H_5)_2H = 85,8$, $N(C_2H_5)_4 = 82,8$. Questo caso ci si presentava per la dimetiltetina, però noi abbiamo girato la difficoltà nel seguente modo.

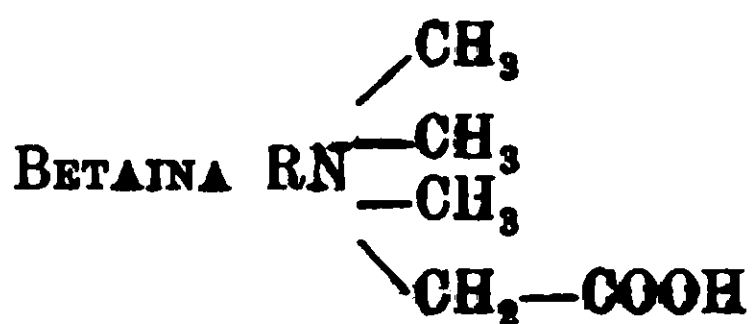
La velocità di migrazione del betainione dedotta dai numeri di Bredig è 42,8, quella del tetrametilammonione corrisponde a 43,6; lo stesso rapporto probabilmente esisterà fra il dimetiltetinione e il trimetilsolfinione e si avrà perciò:

$$S(CH_3)_3 = 47,6 \qquad S(CH_3)_2 . CH_2COOH = 46,7.$$

La velocità di migrazione del katione addizionata a quella dell'anione, per il Cl = 70,2 e per il Br = 73, ci diede la conducibilità limite, e da questa, tenendo conto delle diminuzioni medie apportate alla conducibilità limite dall'aumentare della concentrazione nei sali sodici e nei cloridrati delle basi studiate da Bredig, si ricavarono i valori di μ_v.

Nei lavori di Bredig pel valore di μ_{HCl} venne preso 383, in quello di Walker 375. Noi, malgrado l'osservazione fatta in nota precedentemente, abbiamo preso il valore che risulta dalla somma della velocità di migrazione degli anioni Cl o Br con quella dell'H che è 325. In altri termini noi abbiamo adottato il valore 395,2 per HCl e 398 per HBr invece che i valori sperimentali medii adottati da Walker (375) e da Bredig (383). I valori di x riescono così un po' più piccoli; ma le conclusioni generali non variano; molto più che si tratta di calcoli approssimati. Sia che si calcoli μ_{HCl} come valore medio o come valore limite, sia che si ottenga μ_v impedendo l'idrolisi con un eccesso di base o che si calcoli in base alle regolarità osservate da Ostwald e Bredig, non si può mai tener conto dell'azione reciproca delle due sostanze acido e sale avente un jone a comune: azione che diviene ancora più complessa quando la base contiene a sua volta un idrogeno acido.

Esponiamo qui sotto i risultati ottenuti con la misura della conducibilità elettrica molecolare.

$$\text{Betaina} \quad \text{RN}\begin{cases}\diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_2-COOH\end{cases}$$

I valori di M_v II e μ_v sono quelli esposti da Bredig nel suo lavoro più volte citato; M_v I sono i valori per le conducibilità molecolari trovate da Nasini e Costa ([1]). I valori di x però non sono qaeili calcolati da Bredig, ma quelli da noi calcolati adottando per l' acido cloridrico la conducibilità limite 395 invece che 388; cosicchè sono diversi anche i valori $\frac{K_3}{K_4}$. Dobbiamo però osservare che i valori di x che si trovano nel detto lavoro di Bredig sono diversi da quelli che si calcolerebbero con la formola $x=\frac{\mu_{HCl}-\mu_v}{M_v-\mu_v}$, anche adottando $\mu_{HCl}=388$, perchè probabilmente l'autore ritonno $\mu_{HCl}-\mu_v$ costante per tatto lo diluizioni di uno stesso cloridrato. Questo non porta grande differenza, quando si tratta di cloridrati pooo idrolizzati come quelli dolio quattro basi da lui esaminate insieme al cloridrato di betaina, ma nel caso di queet'ultima, dove l'idrolisi è molto forte e, nelle soluzioni più diluite, quasi completa, la differenza nei valori di x è sensibile. Così pare sansibile è la influenza che ne subisce il valore $\frac{K_3}{K_4}$, il quale, nel caso in questione, non è più così costante come apparisce col primo metodo di calcolo. Le maggiori differenze si trovano appunto nelle diluizioni più forti.

Cloridrato di betaina.

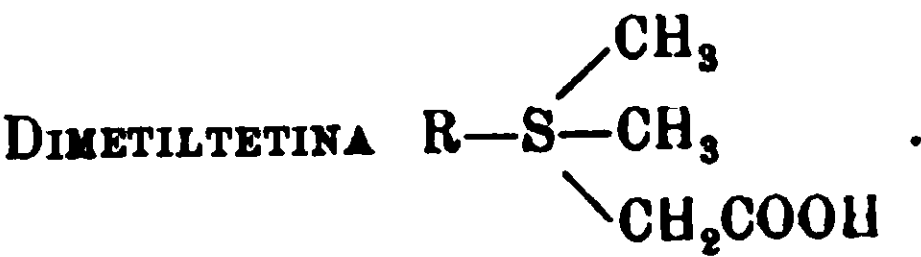
v	M_v		μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
	I.	II.			
16	189,63	—	—	—	-
32	227,14	—	—	—	—
64	268,93	273	103	0,582	78,9

([1]) " Sul potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti ". Tip. R. Acc. dei Lincei Roma, 1891, pag. 101.

	I.	II.			
128	308,99	308	106	0,699	78,9
256	339,46	339	108	0,804	77,6
512	360,41	361	110	0,880	79,3
1024	—	373	111	0,922	(93,9)
					Media 78,7

Bromidrato di betaina.

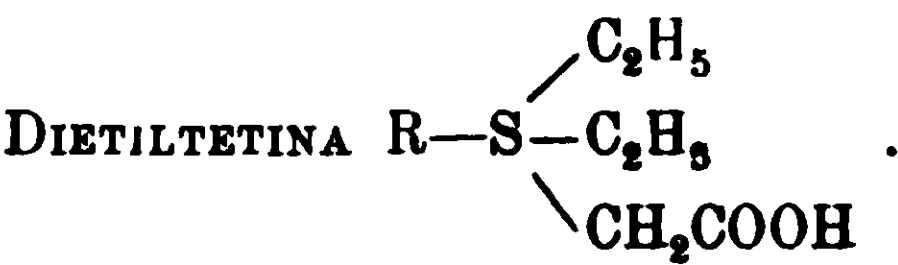
v	M_v	μ_a	x	$\frac{K_3}{K_4}$
16	198,6	100	0,331	98,2
32	228,8	103	0,430	98,5
64	269,0	106	0,556	92,0
128	294,4	109	0,641	112,0
256	319,1	111	0,734	(129,8)
512	837,6	113	0,791	—
1024	347,6	114	0,826	—
2048	349,2	–	—	—
∞	—	115,8	—	—
			Media	100,2

DIMETILTETINA $R—S \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2COOH \end{cases}$.

Cloridrato.

16	240,9	101	0,476	37,0
32	277,7	103	0,596	36,4
64	309,8	107	0,702	38,7
128	337,7	109	0,800	40,0
256	349,5	111	0,840	(58,2)
512	358,5	113	0,870	—
1024	357,9	115	—	—
2048	357,5	—	—	—
∞	—	116,9	—	—
			Media	38,1

Bromidrato.

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$.
16	261,7	108	0,530	26,7
32	293,7	110	0,637	28,6
64	329,8	112	0,758	26,9
128	357,4	114	0,857	24,9
256	374,5	116	0,916	25,6
512	390,4	118	0,970	(16,3)
1024	390,0	—	—	—
2048	390,2	—	—	—
∞	—	119,7	—	—
			Media	26,5

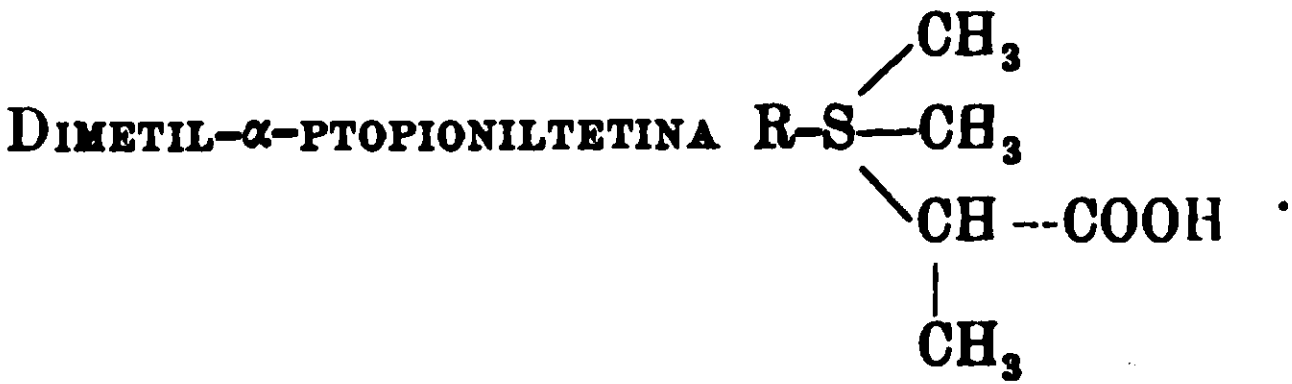
DIETILTETINA $R—S \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ CH_2COOH \end{cases}$.

Cloridrato.

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
16	227,9	91	0,450	43,5
32	268,4	93	0,580	45,4
94	292,0	95	0,656	51,1
128	318,4	97	0,742	60,0
256	333,4	99	0,791	(89,7)
512	343,5	101	0,824	—
1024	344,6	103	--	—
2048	345,1	—	—	—
∞	—	105,2	—	—
			Media	50,0

Bromidrato.

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
16	235,4	94	0,467	39,1
32	274,1	96	0,590	37,7
64	306,0	98	0,703	38,4
128	332,8	100	0,781	45.9
256	347,1	102	0,807	(11,5)
512	352,0	104	0,877	—
1024	354,0	106	—	—
2048	252,2	—	—	—
∞	---	107,8	—	—
			Media	40,3

DIMETIL-α-PTOPIONILTETINA R–S$\langle$ CH₃, CH₃, CH(CH₃)—COOH .

$$R{-}S{\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH{-}COOH \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{matrix}}$$

Cloridrato.

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$.
16	243,9	91	0,501	30,7
32	275,6	93	0,606	34,3
64	310,2	95	0,717	35,0
128	329,8	97	0,781	45,9
256	339,3	99	0,812	(69)
512	346,4	101	0,813	—
1024	350,7	103	—	—
2048	348,1	—	—	—
∞	—	105,2	—	—
			Media	36,4

Bromidrato.

16	248,8	93	0,510	30,1
32	285,7	95	0,632	30,0
64	312,0	97	0,714	36,9
128	337,0	99	0,795	41,5
256	344,9	101	0,821	33,8
512	352,1	103	0,844	—
1024	357,6	105	0,862	—
2048	357,3	—	—	—
∞	—	108	—	—
			Media	34,4

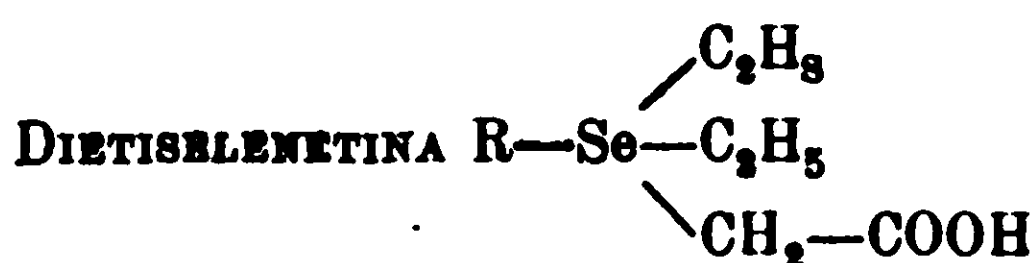
DIMETIL-β-PROPIONILTETINA

$$R{-}S{\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}COOH \end{matrix}}$$.

Bromidrato.

16	109,8	93	0,055	(5040)
32	123,8	95	0,095	3280

v	M_v	μ_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$.
64	140,8	97	0,172	1827
128	162,0	99	0,210	2298
256	188,4	101	0,301	1988
512	220,7	103	0,399	1035
1024	248,9	105	0.491	2162
2048	249,2	—	—	—
∞	—	108	—	—
			Media	2248

DIETISELENETINA $R—Se\begin{matrix} / C_2H_5 \\ — C_2H_5 \\ \backslash CH_2—COOH \end{matrix}$

Bromidrato.

16	99,2	93	0,020	39200
32	106,5	96	0,034	17920
64	113,5	96	0,051	23360
128	124,1	100	0,081	19605
256	129,2	102	0,091	29100
512	137,5	103	0,117	32999
1024	142,8	105	0,129	—
2048	144,8	—	—	—
∞	—	108	—	—
			Media	27030

1 valori $\frac{K_3}{K_4}$ in causa della piccolissima idrolisi sono più oscillanti.

ETERE ETILICO DELLA DIMETILTETINA $R—S\begin{matrix} / CH_3 \\ — CH_3 \\ \backslash CH_2—COOC_2H_5 \end{matrix}$

Abbiamo ritenuto di notevole interesse studiare anche la conducibilità molecolare di questa sostanza nella quale, per mezzo

dell'eterificazione del gruppo carbossilico, viene a mancare l'idrogeno acido. È importante osservare come questo bromuro dell'etere si comporti come un sale di una base assai più forte, che non subisce idrolisi. Un confronto interessante è quello che può fare tra la conducibilità del bromuro dell'etere tetinico e quella del cloruro di trietilsolfina tolta dai dati di Brodig. Come apparo dai numeri che qui sotto riporto, se si tien conto che la velocità di migrazione del bromo è 73 in confronto di quella del cloro che è 70,2, le due serie di numeri sono coincidenti; il che dimostra essere la velocità di migrazione dei due kationi ugnale e perciò giustificato il metodo di calcolo di μ_v precedentemente adottato. Inoltre appare che nelle basi tetiniche, e probabilmente anche nelle betainiche, sostituendo l'idrogeno jonizzabile con un gruppo non jonizzabile l'energia della base aumenta, cosicchè non si ha idrolisi. Il bromidrato dell'etere di dimetiltetina ha una conducibilità che si avvicina a quella del cloruro di trietilsolfina, quantunque, bene inteso, non si possa per questo fatto dire che la base libera debba avere la stessa energia.

Ecco i risultati ottenuti e i valori della dissociazione $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

	Bromuro dell'etere		*Cloruro di trietilsolfina*
v	μ_v	m	μ_v
16	85,65	0,793	—
32	91,60	0,848	89,7
64	95,22	0,881	93,6
128	97,02	0,898	96,8
256	98,95	0,916	99,2
512	100,56	0,931	100,5
1024	103,98	0,962	102,2
2048	106,45	0,985	—
∞	108	—	105,8

A conferma dei risultati avuti nella misura della conducibilità dei cloridrati abbiamo determinato la conducibilità delle basi libere.

v	Betaina	Dimetiitetina		Dietil-tetina	Dietilse-lenetina	Dimetil-α-propionil tetina		Etere etilidime-tiltetina (?)
16	1,685	1,96	[1] 0,816	2,016	5,93	3,816	3,75	2,44
32	1,703	2,20	0,862	2,466	7,19	4,048	4,00	2,74
64	1,785	2,81	0,938	2,802	8,92	4,76	4,77	2,86
128	1,792	2,56	1,129	3,015	10,66	5,70	5,60	8,04
256	1,804	2,08	1,455	3,054	11,85	6,86	6,30	3,10
512	—	—	—	—	13,22	7,42	7,20	—

Insieme agli altri idrati abbiamo tentato la preparazione e l'esame dell' idrato dell' etere etilico della dietiltetina usando nella trasformazione una quantità insufficiente di Ag_2O umido: ma i nostri risultati confermano quanto avevano già osservato Letts e Collie [2], che per i primi ne prepararono il bromuro, che cioè avviene una saponificazione quando si cerca di sostituire l'alogeno con l'ossidrile e il risultato finale è la formazione dell' idrato di dimetiltetina. I numeri che riportiamo sopra sono con tutta probabilità quelli dovuti a questa base, forse con tracce di ossido di argento disciolto.

Così pure non abbiamo potuto, malgrado i ripetuti tentativi fatti, ottenere l'idrato della dietil-β-propioniltetina perchè, come già uno di noi ebbe a osservare [3], questa base si scompone con grande facilità.

Dall'esame dei risultati esposti appare che i cloridrati e bromidrati di betaina, dimetil- e dietiltetina e dimetil-α-propioniltetina hanno conducibilità che sono assai prossime, specialmente nelle soluzioni più diluite, a quelle degli acidi cloridrico e bromidrico, come appare anche dai valori di x.

(1) Nasini e Costa, l. c., p. 100.
(2) Jahresbericht u. Fortschrift d. Chem., 1878, 683.
(3) G. Carrara, Gazz. chim., XXIV, II, 1894.

Infatti per questi due acidi si hanno le conducibilità molecolari seguenti:

	$v=$	8	16	32	64	128	256	512
μ_v	HCl	355	362	369	374	376	378	—
	HBr	361	367	373	377	380	380	381

Diversamente si comportano la dietilselenetina e la dimetil-α-propioniltetina e l'etere della dimetiltetina. Queste sostanze sono meno idrolizzate e l'ultima poi non sembra esserlo affatto.

Il comportamento degli idrati conferma pienamente quello dei sali, perchè si osserva appunto che sono le basi meno idrolizzate quelle che hanno la maggiore conducibilità allo stato di idrato, mentre le altre hanno una conducibilità piccolissima, tale da poter quasi rientrare, per alcune, negli errori di osservazione. Di più la loro conducibilità non varia quasi con la diluizione. La formula proposta da Arrhenius è applicabile soltanto per le soluzioni nelle quali non si ha un'idrolisi troppo spinta, forse perchè in questi ultimi casi risente più fortemente l'influenza degli errori di osservazione. I valori $\frac{K_3}{K_4}$ per le soluzioni non troppo idrolizzate si mostrano discretamente costanti, ma in generale oltre l'idrolisi dell'80 $^0/_0$ non si mantengono più tali. Riassumendo le medie dei valori di $\frac{K_3}{K_4}$ avremo la misura relativa della grandezza dell'affinità delle basi esaminate:

Betaina	cloridrato	78,7	
„	bromidrato	(100,2)	
Dimetiltetina	cloridrato	38,1	
„	bromidrato	26,5	
Dietiltetina	cloridrato	50,0	
„	bromidrato	40,3	
Dimetil-α-propioniltetina . .	cloridrato	36,4	
„ . .	bromidrato	34,4	
Dimetil-β-propioniltetina . .	bromidrato	2248,0	
Dietilselenetina	bromidrato	27030,0	
Anilina	cloridrato	41000	Basi esaminate da Bredig.
O-Toluidina.	„	29000	
m-Toluidina	„	55000	
p-Toluidina.	„	132000	

Le differenze che si osservano fra le costanti ottenute dal cloridrato e dal bromidrato sono da attribuirsi all'approssimazione dei valori di μ_v ed al fatto che non si può assolutamente escludere che, nella trasformazione del cloridrato in bromidrato specialmente per la betaina, avvenuta formando prima l'idrato e poi, per azione dell' acido bromidrico, il bromidrato si abbia qualche traccia di prodotto secondario che l'analisi non riesce a rivelarci. Riteniamo perciò, il valore del cloridrato di betaina più attendibile.

Quanto alla grandezza dei valori trovati una interessante osservazione si può fare confrontando la dimetil-α-propioniltetina e la dimetil-β-propioniltetina: questi due isomeri hanno un'energia basica molto diversa, cioè tale che sta come 1 a 61 ed è appunto l' allontanarsi del gruppo a funzione elettropositiva da quello a funzione elettronegativa che fa aumentare così l'energia della base. Un fatto pure di un certo interesse si è l' osservare come la sostituzione dello solfo con il selenio aumenta l' energia della base da 1 a 1000.

Oltre alle basi citate esaminate da Bredig esistono altre basi deboli studiate da Walker ([1]) le quali subiscono un'idrolisi nei loro cloridrati altrettanto grande e anche maggiore di quelle da noi esposte. Di alcuna di queste riportiamo qui sotto i valori delle conducibilità molecolari per una diluizione di $v = 50$ e quelli delle basi da noi studiate per $v = 64$.

Propionitrile	373,4	Clor. dimetil-α-propioniltetina	310,2
Tiourea	371,0	Clor. dimetiltetina	309,6
Acetammide	369,9	Clor. dietiltetina	292,0
Urea	368,6	Clor. di betaina	273,0
Tioidantoina	233,2	Brom. dimetil-β-propioniltetina	140,8
Acido asparaginico	226,0	Brom. dietilselenetina	113,5
Asparagina	217,0	Brom. etere etilico dimetiltetina	95,2
Glicocolla	195,3		
Tiazol	189,8		
Piridina	108,1		
Anilina	99,4		

Le tetine e la betaina sarebbero dunque basi più deboli della

([1]) Zeitschrift f. physikal. Chem., IV.

glicocolla, dell'asparagina e dell'acido asparaginico e più forti dell'acetammide, tiourea e propionitrile.

Fra le basi da noi studiate e la glicocolla, asparagina, ecc. esistono delle analogie di costituzione per le quali sembrerebbe che per esempio la betaina, appunto perchè contenente il residuo del tetrametilammonio dovesse essere una base più energica che non la glicocòlla che contiene solo il residuo dell'ammoniaca. Abbiamo perciò ritenuto opportuno anche uno studio sopra la costante di affinità col metodo della catalisi dell'acetato di metile; il quale metodo, quantunque meno esatto, pure si prestava bene per i confronti con le basi accennate studiate anche in questo modo da Walker (1).

Abbiamo seguito presso a poco lo stesso metodo di questo autore, solo che noi abbiamo operato sopra soluzioni decinormali, anzichè sopra soluzioni normali di cloridrati e bromidrati delle basi. Il nostro modo di operare era il seguente.

Soluzioni decinormali dei cloridrati e bromidrati delle diverse basi vennero poste nella proporzione di 10 cc. di soluzione a 1 cc. di acetato di metile in palloncini che furon tenuti in un termostato a 25-26^0 e di tempo in tempo si prelevava 1 cc. della soluzione e si titolava con una soluzione decinormale di idrato di potassio, usando la fenolftaleina come indicatore. Applicando la nota formola delle reazioni monomolecolari

$$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x} = AC$$

si poteva avere il valore della costante AC che rappresenta il coefficiente di affinità dell' acido idrolizzato; x è la quantità trasformata nel tempo t espresso in minuti, ed A la quantità di sostanza (acetato di metile) originaria. E poichè per i risultati è lo stesso riferirsi all' acetato di metile o all' acidità che dall' acetato di metile proviene, i valori di A e di x sono corrispondenti al numero dei cc. di KOH $^N/_{10}$ impiegati diminuito di quelli che originariamente erano necessarii per la neutralizzazione prima della catalisi.

(1) Loco citato.

Il logaritmo dovrebbe essere il logaritmo naturale, ma, come si è fatto da quasi tutti gli sperimentatori, diamo qui sotto il logaritmo volgare che, come è noto, moltiplicato per 2,3025 dà il logaritmo naturale.

Oltre ai sali abbiamo fatto nello stesso modo la catalisi con soluzioni decinormali di acido cloridrico e bromidrico con risultati coincidenti, allo scopo di poter applicare le formole di Walker. I valori per le AC che noi abbiamo così ottenuti, sono circa il decimo di quelli trovati da Walker, il quale usò soluzioni normali, mentre le nostre, come abbiamo detto, erano decinormali.

Il calcolo per le costanti di affinità della base è stato fatto nel modo istesso usato da Walker [1]; cioè deducendo la formola dalla equazione generale di Guldberg e Waage come è stato accennato in principio della presente memoria. Soltanto invece di costante di dissociazione andava posta la costante di affinità dell' acido idrolizzato. Poichè le soluzioni esaminate sono tutte decinormali, v sarà eguale a 10 per tutte la formola II diviene.

$$\frac{K_a - K_1 s}{K^2_1 s} = k$$

chiamando K_a la costante di affinità avuta con l' acido cloridrico o bromidrico soli moltiplicando per 10; con $K_1 s$ la costante di affinità ottenuta con il sale idrolizzato, pure moltiplicato per 10; k sarà la costante di affinità della base, anche qui, si sottintende, in rapporto con quella dell'acqua.

Acido cloridrico e bromidrico.

$A = 9,20.$

t	x	$\log\frac{A}{A-x}$	AC
270	1,5	0,0772952	0,000286
1290	5,10	0,3510035	0,000272
1680	6,10	0,4724200	0,000281
1890	6,50	0,5324231	0,000281
2730	7,80	0,8165790	0,000299
4170	8,70	1,2648178	0,000307
		Media	0,000286

(1) Loco citato.

Bromidrato di dimetiltetina.

$$A = 9,6.$$

t	x	$\log\frac{A}{A-x}$	AC
2280	5,40	0,3410386	0,000149
2700	5,90	0,4140704	0,000152
2880	6,00	0,4259579	0,000147
3870	7,10	0,5843312	0,000151
5040	7,95	0,7692813	0,000152
5310	8,20	0,8361405	0,000157
5730	8,40	0,9030900	0,000158
6570	8,70	1,0280016	0,000157
7140	8,85	1,0721000	0,000150
		Media	0,000152

$$H = \frac{286-152}{152^2} = 0,00571$$

Cloridrato di dimetiltetina.

$$A = 9,5.$$

2770	6,00	0,4336418	0,000156
3180	6,45	0,4979519	0,000156
3360	6,60	0,5153174	0,000153
4350	7,55	0,6876895	0.000158
4650	7,70	0,7224470	0,000155
5533	8,25	0,8808131	0,000159
5790	8,40	0,9363277	0,000161
		Media	0,000157

$$K = \frac{286-157}{157^2} = 0,00523$$

Cloridrato di betaina.

$$A = 9{,}20.$$

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	AC
2280	3,90	0,2393996	0,000105
2700	4,30	0,2735799	0,000101
2880	4,50	0,2916796	0,000101
3840	5,40	0,3839948	0,000100
4170	5,80	0,4322957	0,000103
5040	6,45	0,5244351	0,000104
5310	6,55	0,5405297	0,000101
5370	6,90	0,6020600	0,000105
6600	7,35	0,6966195	0,000105
7140	7,55	0,7462994	0,000104
8160	8,00	0,8846028	0,000108
8560	8,05	0,9030900	0,000105
		Media	0,000103

$$K = \frac{286 - 103}{103^2} = 0{,}0172$$

Bromidrato di Betaina.

$$A = 9{,}30.$$

2280	3,90	0,2360836	0,000103
2700	4,30	0,2695129	0,000100
2880	4,50	0,2872417	0,000100
4200	5,80	0,4244079	0,000101
5300	6,60	0,5371136	0,000101
5720	6,90	0,5705429	0,v00100
6570	7,25	0,6567209	0,000100
7190	7,60	0,7380270	0,000102
8175	8,05	0,8715729	0,000106
8560	8,15	0,9077878	0,000106
		Media	0,000101

$$K = \frac{286 - 101}{101^2} = 0{,}0181$$

Bromidrato di dimetil-α-propioniltetina.

$$A = 9,50.$$

t	x	$\log\frac{A}{A-x}$	AC
2280	5,20	0,3442547	0,000151
2700	5,80	0,4095105	0,000151
2880	5,95	0,4274861	0,000148
3870	6,95	0,5711729	0,000147
5280	7,95	0,7873896	0,000148
5730	8,20	0,8637807	0,000150
6570	8,55	1,0000000	0,000152
7140	8,75	1,0482864	0,000147
		Media	0,000150

$$K = \frac{286-150}{150^2} = 0,00604$$

Bromidrato di dimetil-β-propioniltetina.

3660	1,45	0,0880652	0,000024
3930	1,60	0,0982629	0.000025
4360	1,75	0,1087341	0,000024
5200	2,05	0,1304624	0,000027
5760	2,30	C,1494347	0,000026
6210	2,80	0,1899393	0,000030
8640	3,30	0,2348715	0,000027
11520	4,30	0,3413158	0,000029
16770	5,35	0,4910814	0,000029
		Media	0,000027

$$K = \frac{286-27}{27^2} = 0,355$$

I risultati ottenuti con la catalisi confermano quelli avuti con la conducibilità anche per le basi da noi esaminate. Infatti, disponendo le costanti di affinità da noi trovate insieme con quelle trovate

da Walker [1] secondo l'ordine decrescente di energia si hanno i seguenti valori di *k*:

Tiourea	0,00030
Propionitrile	0.00047
Acetammide	0,00070
Urea	0,00400
Dimetiltetina: dal cloridrato. . . .	0,00523
„ dal bromidrato . . .	0,00571
Dimetil-α-propioniltetina: dal bromid.	0,00604
Betaina: dal cloridrato	0,01720
„ dal bromdrato	0,01810
Acetossima.	0,16100
Acido asparaginico	0,23000
Tioidantoina	0,24800
Dimetil-β-propioniltetina: dal bromid.	0,35500
Asparagina	0,40000
Glicocolla	0,74000
Tiazol	0,86000
Etere etilico della dimetiltetina. . .	—

apparisce che le basi tetiniche e betainiche danno anche con questo metodo delle costanti di affinità che le dimostrano più energiche dell'acetammide, dell'urea e della tiourea e meno energiche della glicocolla dell'acetammide e dell'acido asparaginico. La stessa eccezione si ha per la dimetil-β-propionil la quale mostra con questo metodo un'energia, in confronto del suo isomero dimetil-α-propioniltetina, che sta nel rapporto di 59 a 1, mentre con il metodo della conducibilità elettrica questo rapporto è di 61 a 1.

L'accordo fra le costanti di affinità della stessa base a seconda che si deduce dalla catalisi del cloridrato o del bromidrato è più soddisfacente che non quello dei valori di $\frac{K_3}{K_4}$: a questo riguardo dobbiamo notare che alcune di queste basi si scompongono con certa facilità quando permangono a lungo nel vuoto anche semplicemente in soluzione; cosicchè durante i trattamenti per trasfor-

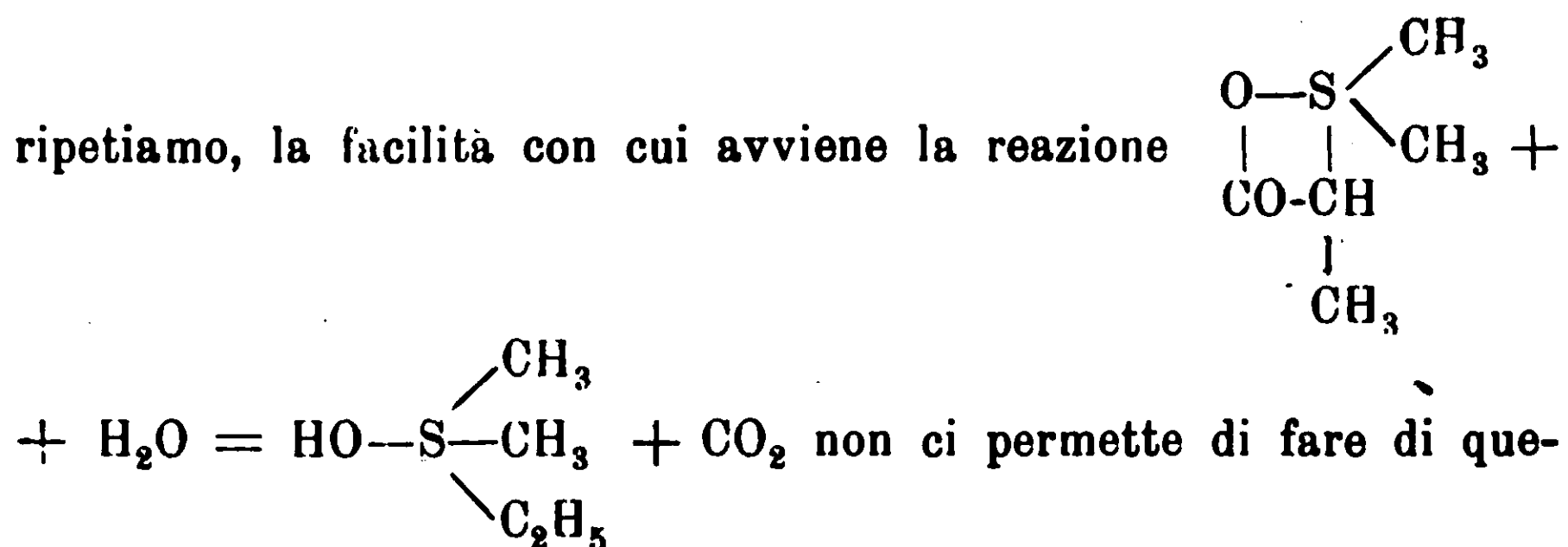
[1] Loco citato.

mare in cloridrato il bromidrato o viceversa non si può escludere la formazione di altri prodotti come solfine ecc. [1], perciò sono spiegabili i maggiori disaccordi nei valori dedotti con il metodo più sensibile qual'è quello della conducibilità elettrica.

Rammenteremo anche che le maggiori differenze tra le conducibilità calcolate con i coefficienti di affinità e quelle effettivamente trovate, come appare dal lavoro di Walker, si hanno appunto nei cloridrati dell'acido asparaginico e dell'aspagine sostanze che hanno una certa analogia con quelle da noi studiate.

Dai risultati esposti si vede che le previsioni della teoria sono confermate da tutto il comportamento di queste basi e dei loro sali in soluzione. Difatti si osserva che le basi libere hanno una conducibilità piccolissima in soluzione acquosa e tale che, pei primi termini della serie come, betaina, dimetil- e dietiltetina, non variano quasi con l'aumento della diluizione; per il termine più complesso, dimetil-α-propioniltetina, la conducibilità è un po' più elevata, pur essendo sempre assai piccola. Queste piccole conducibilità noi riteniamo che si possano anche attribuire alle piccolissime tracce di ossido d'argento che, come abbiamo osservato, non si riesce sempre ad eliminare totalmente o ai prodotti secondarii che, come uno di noi ha già osservato in precedenti lavori, si formano con facilità dai composti tetinici. Fra le numerose basi studiate da Bredig nessuna ha una conducibilità inferiore a quella della prima da noi citata: le più deboli come l'ammoniaca a $v = 256$ danno un valore di $\mu = 17{,}88$ e l'idrazina $\mu = 5{,}14$, mentre, come abbiamo visto per la betaina, $\mu_v = 1{,}804$ per la dimetiltetina $\mu_v = 1{,}45$ e fa eccezione la dimetil-α-propioniltetina il cui valore $\mu_v = 6{,}3$ e dietilseleretina che ha un valore $\mu = 11{,}85$; ma, come ripetiamo, la facilità con cui avviene la reazione

$$\begin{matrix} O-S\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ |\quad | \\ CO-CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O = HO-S\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} + CO_2$$

non ci permette di fare di que-

[1] G. Carrara, Rendiconti Accad. dei Lincei, voi. II, 1° semestre, 1893 e Gazz. chim. ital., vol. XXIII, pag. 493.

sta sostanza una vera eccezione. Data perciò questa piccolissima conducibilità si può ritenere che almeno i primi termini più caratteristici non sieno elettroliti; ora questo fatto non bene si accorderebbe coll'ipotesi che la formula fosse

$$HO-S\begin{matrix} / CH_3 \\ - CH_2 \\ \backslash CH-COOH \end{matrix}$$

dove esiste un gruppo

$$\left(HO-S\begin{matrix} / CH_3 \\ - CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix} \right)$$

che sarebbe il residuo del solfonio base assai energica, la cui conducibilità a 256 v è $\mu = 207$. La supposizione più semplice per spiegare il fatto sarebbe di ammettere che anche in soluzione acquosa non esista l'idrato di queste basi, ma si abbia l'anidride che, del resto, è l'unico prodotto che riusciamo ad isolare dalla soluzione. Conclusione questa che la teoria ci aveva fatto prevedere.

Se invece osserviamo i risultati avuti nelle misure di conducibilità elettrica e catalisi dell'acetato di metile dei sali couetatiamo, come la teoria predeveva, una fortissima idrolisi la quale raggiunge già a $v = 16$ circa il 50 % del sale, mentre per le basi pure assai deboli come l'anilina, toluidina ecc., alla stessa diluizione si ha un'idrolisi intorno al 2 % (¹).

Fra le basi quelle che per l'idrolisi assai spinta si possono paragonare a quelle da noi studiate sono la o-nitroanilina, il propionitrile, l'urea, la tiourea e l'acetammide.

Queste, come abbiamo precedentemente esposto, sarebbero anche più idrolizzate delle nostre. Secondo le esperienze di Walker (²) le soluzioni a $v = 50$ dei cloridrati di queste basi hanno conducibilità molecolari superiori a quelle da noi trovate a $v = 64$, non solo, ma, per una di esse, la o-nitroanilina, la conducibilità molecolare è superiore a quella dell'acido cloridrico pure alla stessa diluizione. Anche fortemente idrolizzati, ma in un grado minore delle tetine e della betaina, sono l'acido asparaginico, l'asparagina, e la glicocolla ecc.

In ciò niente di strano perchè se l'idrolisi, come è intesa ordinariamente e come si calcola con le formole di Walker, Arrhe-

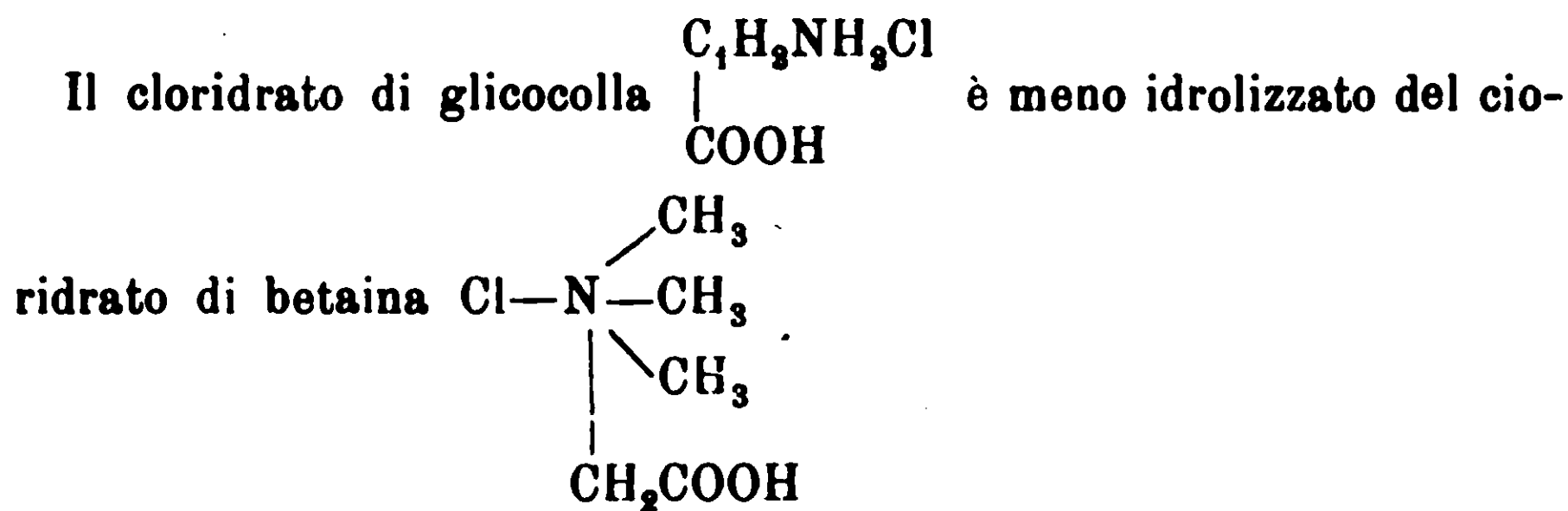
(¹) Bredig, loco citato.

(²) Loco citato.

nius ecc., è dovuto all'azione dell'acqua dissociata sopra il sale e conseguente formazione dell' idrato delia base e acido libero, non si può escludere che avvenga talvolta anche per vera scissione in acido e base libera indipendentemente dall'azione dell'acqua, come succede per esempio nei sali di nicotina nell' alcool ecc. Oltre a ciò per qualcuno di questi sali più idrolizzati è possibile esista nella molecola una disposizione che permetta l' esistenza di un gruppo a funzione acida e uno a funzione basica che sarebbe, secondo la nostra ipotesi, una predisposizione ad una forte idrolisi.

Nel caso che l'idrolisi, continuando a chiamare così il fenomeno della formazione dell' acido dal sale, dipenda dalla jonizzazione ai dovrà avere che questa procedeıà di pari passo con quella; cosicchè, quando il residuo acido sarà unito al residuo di una forte base, l'jonizzazione e perciò l'idrolisi sarà più grande a parità di diluizione che quando il residuo è unito al residuo di base più debole. E questo si verifica appunto.

Il cloridrato di glicocolla $\begin{matrix} C_1H_2NH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix}$ è meno idrolizzato del cloridrato di betaina

$$Cl-\overset{\displaystyle \nearrow CH_3}{\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle CH_2COOH}{|}\; \searrow CH_3}{N}}-CH_3$$

Dalla catalisi dell' acetato di metile si deduce che il valore di K, per la glicocolla è K=0,74, mentre per la betaina è K=0,0172, Cosicchè la glicocolla, secondo queste misure, sarebbe una base molto più energica della betaina.

Ora, mentre la glicocolla deve la sua basicità al residuo dell'ammoniaca la cui costante di affinità dedotta con la catalisi è K=3,0, la betaina invece deve la sua basicità al residuo del tetrametilammonio, la cui costante di affinità è altrettanto energica che quella della soda K = 162 [1]. Da qui una contraddizione che scompare tosto con l'ipotesi fatta, perchè è naturale che il cloro essendo unito ad un residuo di basicità minore nella glicocolla si jonizzerà meno di quando è unito ad un residuo di più forte basicità come nella betaina; perciò la maggior formazione di HCl nel secondo

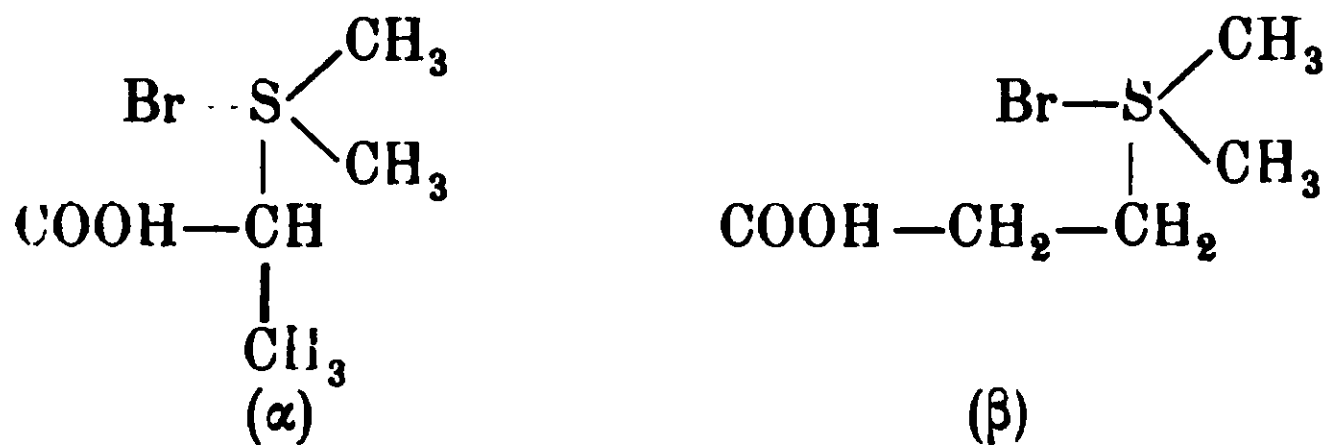
[1] Ostwald, Journ. f. prakt Chem., XXXV, pag. 121; Bredig, loco citato.

caso, così effettivamente la minor energia del gruppo ($RHNH_2$) in confronto di ($RN(CH_3)_3$ diminuisce l'idrolisi aumentando per contro l'energia di tutta la base. Per cui sembrerebbe giustificata la conclusione che queste basi a funzione mista sono tanto meno energiche quanto maggiore è l' energia del gruppo basico dal quale provengono.

Naturalmente se il fenomeno idrolitico non proviene più o solo in piccola parte dall'azione dell' acqua dissociata si capisce che le formole basate sopra questo fatto non possano più rappresentare esattamente il fenomeno e così si possano anche spiegare qualcuna delle differenze osservate.

Dobbiamo aggiungere un altro argomento in favore dell' ipotesi che in queste basi il fenomeno dell'idrolisi è causato o grandemente aiutato dall'elettrolisi.

Abbiamo osservato nel corso del presente lavoro che i due bromidrati delle basi isomere dimetilpropioniltetina

```
         CH3                       CH3
        /                         /
Br--S                     Br--S
    | \                       | \
    |  CH3                    |  CH3
COOH--CH                  COOH--CH2--CH2
      |
      CH3
     (α)                       (β)
```

sono molto diversamente idrolizzati tanto che dai calcoli apparisce che la (β) è circa 60 volte meno idrolizzata della (α) perciò di altrettanto più energica. Questo mostrebbe che la vicinanza dei due joni H e Br favorisce l' idrolisi, mentre, se l' idrolisi avenisse come ordinariamente per azione dell'acqua dissociata e corrispondente formazione dell' idrato, non si saprebbe spiegare la causa della forte differenza, perchè fra le basi isomero che stanno fra loro nella stessa relazione delle due propioniltetine, come per esempio la propilammina e l' isopropilammina, non esiste questa differenza di energia, la prima di queste due avrebbe un valore $K = 0{,}047$ e la seconda $K = 0{,}053$ (1). Ci proponiamo di seguitare e di estndere questi studii esaminando altre basi analoghe e inoltre di vedere se considerazioni stereochimiche applicate alla nostra ipotesi possano far prevedere l'energia delle stesse.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1897.

(1) Bredig, loco citato.

Sopra alcune recenti leggi riguardanti il volume molecolare dei liquidi;

nota di R. NASINI.

(*Giunta il 4 ottobre 1897*).

Da più anni il prof. I. Traube pubblica nei più accreditati periodici di chimica e di fisica tedeschi numerosi lavori sui volumi molecolari delle sostanze in soluzione e di quelle liquide, lavori certo degni di considerazione per le molte determinazioni in essi contenute, per i molti calcoli e gli ingegnosi ravvicinamenti che l'autore istituisce. Con queste Memorie egli crede di aver dimostrato che ai liquidi, e precisamente prendendo in considerazione i volumi molecolari determinati col solito mezzo, dividendo cioè il peso molecolare per il peso specifico e riferiti alla temperatura di 15^0 e di 0^0, sono applicabili le leggi del Gay-Lussac, del Mariotte e dell'Avogadro, onde con una sola determinazione di peso specifico si potrebbe stabilire il peso molecolare; risultato quant'altro mai interessante e sorprendente. Sino da principio a me non parve che i lavori del Traube avessero il significato e sopratutto la portata che egli successivamente volle loro attribuire e m'immaginava che, in qualche rivista dei suoi lavori, ciò sarebbe stato messo in rilievo: invece egli seguita a pubblicare dando forma sempre più apparentemente rigorosa alle sue deduzioni, cosicchè riesce ormai difficile di rintracciarne l'origine, ed esse cominciano già a introdursi nei trattati, come p. es. in quello assai pregevole del Reychler (1) e in quello recentissimo del Biltz (2). Per queste ragioni, e anche perchè di questo argomento mi sono dovuto occupare quest'anno nel mio corso di chimica fisica e perchè da più parti mi è stato domandato quello che pensava di questi lavori, ho creduto opportuno di esporre le mie idee su di essi. Sarò ben lieto se mi si potrà mostrare che io ho errato nei miei apprezzamenti, almeno nella parte fondamentale; la chimica fisica avrà così una importante serie di leggi di più. Se poi sono nel vero reputo di aver fatto

(1) " Les Théories physico-chimiques " par A Reychler. Bruxelles, Lamertin, 1897.
(2) Biltz, " Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung ". Berlin 1898.

opera utile alla scienza impedendo che passi nel suo patrimonio, sia pure per non molto tempo, ciò che per lo meno non resulta ben fondato ([1]).

Nella sua Memoria riassuntiva, pubblicata nel 1896 negli Annali di Liebig, il Traube così stabilisce i valori dei volumi atomici, che ricava dalle sostanze in soluzione, ma che poi, come vedremo, applica anche per calcolare i volumi molecolari dei liquidi.

Il volume molecolare in soluzione — *molekulare Lösungsvolum* v_m — si ricava nel seguente modo:

$$v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$$

([1]) Credo opportuno, perchè si possano fare i necessari confronti, di dare l'elenco dei lavori del Traube.

" Ueber Molecularvolumina gelöster Stoffe ". Ber. **25**, p. 2524 (luglio 1892).

" Ueber die Molecularvolumina gelöster Alkali-Salze and Sauren und deren Beziehungen za dem Atomvolumen der Elemente. Zeitschr. für anorg. Ch. **3**, p. 11.

" Das atomare und moleculare Lösungsvolumen ". Zeitschr. für anorg. Ch. **8**, p. 12.

" Die Grondlage eines oenen Systems der Elemente ". Zeitschr. für anorg. Ch. **8**, p. 77.

" Das atomare und molecolare Lösungsvolumen ". Ber. **27**, p. 3172.

" Die Grundlage eines neuen Systems der Elemento ". Ber. **29**, p. 3179.

" Ueber die Ursache de osmotischen Druckes und der Jonisation ". Zeitschr. für anorg. Ch. **8**, p. 82b.

" Molecularbestimmung fester, flüssiger und gelöster Stoffe ". Zeitschr. für anorg. Ch. **8**, pag. 388.

" Methode der Moleculargewichts-und Constitutionsbestimmung ". Ber **28**, p. 410.

" Ueber das moleculare Lösungsrolum und Molecularvolum organischer Verb ". Lieb. Ann. **280**, p. 48.

" Ueber das Molecularvolum ". Ber. **28**, p. 2722, 1895.

" Molecularvolumetrische Methode der Moleculargewichtsbestimm ". Ber. **28**, p. 2728.

" Molecularrolumetrische Methode der Moleculargewichts-und Constitutionsbestimmung ". Ber. **28**, pag. 2924.

" Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten and feste Stoffe ". Ber. **28**, p. 3292.

" Molecularrolumetrische Methode der Moleculargewichtsbestimm ". Ber. **29**, p. 1028.

" Ueber Racemie ". Ber. **29**, p. 1891.

" Lichtbrechung und Dichte ". Ber. **29**, p. 2732.

" Ueber Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogenen. Ber. **30**, pag. 39.

" Ueber Atomrefractien des Stickstoffs ". Ber. **30**, p. 265.

" Ausdehnung des Gesetzes von Boyle, van der Waals, Gay-Lussac auf homogene flüssigkeiten ". Wiedemann's Annalen, **61**, p. 380.

" Zur Kinetik der Flüssigkeiten ". Wiedemann's Annalen, **61**, p. 391.

" Ausdehnung des Gesetzes vom Avogadro auf homogene Flüssigkeiten ". Wiedemann's Annalen, **61**, p. 396.

dove m è il peso molecolare, d il peso specifico della soluzione e δ è il peso specifido dell'acqua. Come è noto, si era visto che v_m assumeva valori diversi colla diluizione, colla natura del solvente; qualche volta si avevano per esso anche dei valori negativi.

Il volume molecolare di soluzione delle sostanze organiche disciolte nell'acqua differisce più o meno dal volume molecolare del liquido (V_m): pel solito è minore e coll' aumentare della concentrazione v_m tende a diventare uguale a V_m. Confrontando sostanze omologhe si vede che per una differenza di CH_2 c'è una differenza costante nel volume molecolare di soluzione: il Traube ammette che il valore più giusto per questa differenza sia quello di 16,1 che ricava dagli acidi grassi: i valori estremi per CH_2 sono 17,7 e 14,0. Presso a poco la stessa differenza trovò Horstmann per i volumi molecolari dei liquidi a zero.

Il valore dell'ossigeno ossidrilico lo ricava togliendo, sempre per concentrazioni corrispondenti, dal volume molecolare di soluzione di un alcool poliossidrico quello di un alcool con meno ossidrili (glicol — alcool etilico, glicerina—alcool propilico etc.), oppure da quello di un acido il corrispondente del chetone (acido propionico —acetone), da quello di un fenolo biossidrilico il corrispondente del monossidrilico (pirocatechina— fenolo), da quello di un ossiacido il corrispondente dell'acido (acido lattico—propionico, lattato sodico — propionato sodico): trova due valori medii il primo di 0,4; il secondo di 2,3. Inoltre, poichè la differenza pirocatechina fenolo dà 1,0 e quella idrochinone—fenolo 2,8, resorcina— fenolo 2,9, così il Traube suppone che " due ossidrili uniti ad atomi di carbonio contigui hanno volume molecolare più piccolo che quando sono lontani ".

Par il primo ossidrile che entra in una combinazione ammette il valore 2,3; per i successivi il valore medio di 0,4 se si trovano uniti ad atomi di carbonio contigui. Si hanno oscillazioni per queste differenze tra 0 e 2,9: talora anche differenze negative: l'acido succinico ha un valore molecolare uguale almeno a quello dell'acido tartarico, sebbene contenga due ossidrili di meno.

Calcola poi l'ossigeno etereo confrontando un etere coll'acido isomero: si ha una differenza che oscilla da 4,3 a 6: in media ammette 5,0, a cui aggiungendo il numero 0,4 proprio dell'ossigeno ossidrilico si ha 5,4 per l'ossigeno etereo.

Per l'idrogeno confronta composti che differiscono per due o più atomi di idrogeno; cioè derivati paraffinici con derivati oleffinici o acetilenici: ammette che il doppio e il triplo legame non abbiano influenza sui volumi molecolari di soluzione; come valore medio prende 6,2 per H_2, quindi 3,1 per H: i numeri oscillano tra 5,4 e 7,2 e soltanto dodici coppie di sostanze sono prese in considerazione.

Essendo 16,1 il volume di CH_2 e 6,2 quello di H_2 si ricava per C il volume di 9,9: confrontando composti oleffinici con quelli paraffinici corrispondenti che contengono solo un atomo di carbonio in meno (alcool allilico, alcool etilico etc.) si ha un numero che oscilla tra 8,5 e 12,4: in media 9,83.

Sino a qui non c'è altro che la solita deduzione delle costanti atomiche da quelle molecolari, come fece il Kopp, il Landolt e gli altri. La parte propria del Traube viene adesso.

Il Traube (*Ueber die Molekularvolumina gelöster Alkali-Salze und Sauren, und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente.* Z. f. anorganische Chemie III, pag. 11, 1893) confrontando i volumi molecolari di soluzione degli acidi cloridrico, bromidrico, nitrico, clorico e perclorico con quelli dei corrispondenti sali sodici, aveva visto che e' era quasi uguaglianza, onde ne aveva dedotto che l'idrogeno e il sodio avevano nelle loro combinazioni uguale volume atomico. Confrontando invece i volumi molecolari di soluzione di acidi poco dissociati con quelli dei corrispondenti sali sodici, si notano delle differenze che oscillano in media intorno a 12,2 per acidi monobasici, a 24,4 per acidi bibasici: onde il Traube dedusse la regola: *la differenza* H—Na *per ugual grado di jonizzazione dell'acido e del sale sodico è uguale a zero, mentre confrontando un sale quasi completamente jonizzato con l'acido non jonizzato in media si ha nei volumi molecolari una differenza di 12,2* (Z. f. anorganische Ch., VIII, pag. 323. *Ueber die Ursache des osmotischen Druckes und der Jonisation).* Il Traube ammette che normalmente acido e sale sodico dovrebbero avere lo stesso volume: se qui non lo hanno è perchè l'acido sciogliendosi senza jonizzarsi ha dato luogo a una contrazione metà di quella del sale sodico, che è composto di due joni o di due pezzi di molecola [1]: quindi la regola:

[1] A proposito della contrazione di volume che ha luogo quando un elettrolite si

Per ogni grammiequivalente di un jone monovalente si ha la contrazione di 12,2 cm.

E per analogia, e basandosi sopra certo suo modo di intendere la pressione osmotica, egli generalizza la regola in questo modo: *Anche ogni molecola di una sostauza non jonizcata deve produrre sull'acqua una uguale attrazione, corrispondente alla contrazione di 12,2 cc.*

Come prova in appoggio alla sua regola, egli dà una tabella in cui ci sono per sostanze non jonizzate le differenze $V_m - v_m$: queste sono date per 31 sostanze: le differenze cominciano da 1,4 e vanno sino a 11,9: soltanto per 10 sostanze si hanno delle differenze maggiori di 9. Malgrado ciò il Traube crede che la sua regola sia dimostrata, giacchè: *si vede, che queste differenze convergono verso il numero 12!* (aber man sieht, dass dieselben in der That nach der Zahl 12 hin convergieren). Nella Memoria pubblicata sugli Annalen invece del numero 12 adotta il numero 13,5, ricavato da un maggior numero di esperienze (sempre differenze tra l'acido non jonizzato e il salo sodico) e dice che, probabilmente, questo adottato è sempre nn numero troppo piccolo.

In tal modo si verrebbe intanto a stabilire che $V_m = v_m + 13{,}5$ cc., dove 13,5 è la costante molecolare di dilatazione per l'acqua: il volume molecolare del liquido dovrebbe essere di 13,5 unità maggiore di quello che si ricava dalle soluzioni acquose.

Facciamo un altro passo avanti. Dice il Traube (Liebig's Annalen, T. 290, pag. 88). *Tutti coloro che hanno lavorato in questo campo sono partiti dalla supposizione che il volume molecolare di un composto deve essere uguale alla somma dei volumi degti atomi. Una simile ipotesi non va in nessun modo. (Die bisherigen Bearbeiter des hier vorliegenden Gebietes sind sämmtlich von der Annahme ausgegangen, dass das Molekularvolumen eine Verbindung gleich sein müsse der Summe der Atomvolumina. Eine solche Annahme ist aber keineswegs zutreffend).*

scioglie nell'acqua il Nernst e il Drude hanno svolto delle importantissime considerazioni nella loro Memoria solla elettrostrizione degli joni. " (Ueber die Elektrostriktion durch freie Jonen von P. Drude und W. Nernst „. Zeitschrift für physikalische Chemie XV, pag. 79, anno 1894). Certo però il fatto che anche i non elettroliti sciogliendosi danno luogo e contrazione di volume, toglie un po' di importanza alla conferma esperimentale delle vedute del Nernst.

Ed ecco como lo dimostra. Il più piccolo valore del volume molecolare di soluzione per l'alcool metilico fu trovato essere 37. Il volume calcolato $C + 4H + O = 9,9 + 4 \times 3,1 + 2,3 = 24,6$. Da 37 sottraendo 24,6 si ha una costante = 12,4. In modo analogo sottraendo dai volumi molecolari di soluzione quelli calcolati in base alle costanti atomiche trova delle differenze (per i diversi alcool, glicoli, glicerina, eritrite) che non sono molto lontane da 12,4: 12,4 sarebbe anzi anche la media per questa costante, che egli chiama *costante molecolare di dilatazione*: quindi la regola:

Nella formazione di una qualsiasi molecola dagli atomi ha sempre luogo una dilatazione. La costante molecolare di dilatazione è uguale o quasi uguale per tutte le sostanze. Essa alla temperatura di 15⁰ per i volumi molecolari di soluzione in acqua è di 12,4 cc. per la grammi-molecola: per i volumi molecolari = 12,4 + 13,5 = 25,9.

È notevole che il Traube per stabilire la sua costante prenda proprio in considerazione gli alcool che sono i composti più soggetti a quella terribile associazione, alla quale poi così spesso ricorrerà per spiegare le eccezioni.

L'introduzione delle due costanti 13,5 e 12,4, e anche della loro somma, costituisce la parte del lavoro di Traube che non trova riscontro negli altri prima eseguiti sopra i volumi molecolari. È ciò che dice egli stesso (pag. 89): *Die Aufstellung obiger beiden Constanten ist weitaus das beachtenswertheste Ergebniss vorliegender Arbeiten. Die Lösung einer ganzen Reihe von Fragen, welche bisher in Dunkel gehüllt waren, wird nunmehr ermöglicht. Vor allem können jetzt die wahren Atomvolumina der Elemente in ihren Verbindungen bestimmt werden.*

Il Traube dice poi che forse ci sarà da meravigliarsi che nessuno dei tanti che hanno lavorato sull'argomento dei volumi molecolari abbia scoperto queste costanti, specialmente quelle di dilatazione. La causa di ciò crede che sia prima di tutto quella di aver voluto determinare i volumi molecolari alla temperatura di ebullizione, poi di aver comparato composti della serie alifatica con quelli della serie aromatica [1], e finalmente, soprattutto, di avere

[1] Quasichè il dedurre il valore del restringimento dovuto al nucleo benzolico sottraendo dai volumi molecolari la parte calcolata in base alle costanti di C e di H, dedotte dalla serie alifatica, non implichi il confronto fra le due serie! E non è il primo il Traube che cade in questo errore.

messo tutte sul conto delle costanti atomiche le differenze prodotte dalle differenze di temperatura, mentre vanno messe per la massima parte su quello della costante di dilatazione.

Stabilite queste costanti il Traube passa alla valutazione dei volumi atomici dell'ossigeno carbonilico, del cloro etc. Per l'ossigeno carbonilico deduce dal volume molecolare di soluzione dei composti scelti la somma che spetta agli altri atomi e la costante molecolare di soluzione: ciò che resta rappresenta la parte spettante all'ossigeno carbonilico: in media trova 5,5, ossia un numero uguale a quello dell' ossigeno etereo. Dalle differenze S—O (solfidrato potassico—idrato potassico, solfurea—urea etc.), Cl—H (acido monocloroacetico—acido acetico, etc.). Br—H, I—Br calcola i volumi atomici dello zolfo, del cloro, bromo, jodio, e, sempre con sistemi analoghi, quello dell'azoto nei diversi casi, del fosforo ecc. Calcola poi anche la costante della catena benzolica, nel modo seguente: compara il volume trovato di un composto aromatico, fenolo, pirogallolo etc., col volume calcolato: trova che quest' ultimo eccede il primo di 8,1 in media: ne deduce che succede una contrazione di cc. 8,1 nella formazione del nucleo: calcoli analoghi, in base a pochissimi dati esperimentali, fa per gli altri nuclei.

Riassumo i dati relativi alle costanti atomiche e costitutive.

Contrazione molecolare nell'acqua	a 15^0	13,5
Dilatazione molecolare	a 15^0	12,4
Carbonio		9,9
Idrogeno, sodio		3,1
Ossigeno ossidrilico		2,3 o 0,4
Ossigeno carbonilico		5,5
Zolfo (Solfidrili e carbonile)		15,5
Zolfo (Composti ossigenati)	circa	10-11,5
Cloro		13,2
Bromo		13,2
Jodio		13,2
Cianogeno		13,2
Azoto trivalente (Amine, Imidi, Nuclei)		1,5
Azoto pentavalente (Ammonii etc.)	circa	10,7
Azoto nei nitrocomposti	circa	8,5-10,7

Fosforo (Fosfioe e analoghi) . . . . circa 17,0
Fosforo (Fosfonio). . . . . circa 28,5
Decremento nucleare: benzolo, naftalina, antracene, fenantrene, esametilene, per ciascun nucleo . . . 8,1

Ho voluto riportare queste costanti per mostrare quanto nei suoi lavori posteriori il Traube le abbia dovute modificare.

In pubblicazioni successive così il Traube espone la sua legge per i liquidi, che sono quelli che più ci interessano

$$V_m = \frac{m}{S} = \Sigma n C + 25,9$$

mentre le espressioni usate prima di lui si possono ridurre alla forma

$$V_m = \Sigma n' C$$

dove $\Sigma n C$ è la somma dei prodotti delle costanti atomiche o costitutive per il numero degli atomi o di quelle speciali particolarità di struttura che si trovano e si riscontrano nella molecola: 25,9 è la costante molecolare di dilatazione. Nella Nota: *Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichts-und Constitutionsbestimmung* (Berl. Berichte XXVIII, 2924, 1895) al nucleo esametilene attribuisce il decremento 8,1, ad ogni legame etilenico quello 1,7, onde il decremento pel nucleo benzolico sarebbe $8,1+3\times1,7=13,2$, al legame acetilenico il decremento $2 \times 1,7$. Il Traube cerca di giustificare questa radicale modificazione delle primitive costanti per i legami multipli e i nuclei dicendo che per i volumi molecolari di soluzione nell'acqua ecrte influenze non si facevano sentire. È inutile il dire che se fósse vera la legge che, quando una sostanza si scioglie nell' acqua, il suo volume diminuisce sempre di 13,5 le costanti che servono per i volumi molecolari dovrebbero servire anche per quelli di soluzione.

Se il Traube si fosse limitato a proporre la sua espressione $\Sigma n C + 25,9$ invece di quella generalmente adottata per esprimere le proprietà additive poco vi sarebbe da objettare; salvo forse la inutilità di una simile espressione e la previsione che essa, per i primi termini delle serie, doveva dare resultati meno buoni che

l' altra, come meglio diremo a suo tempo. Ma invece il Traube credette di avere scoperto uoa vera legge di natura, di aver trovato il modo di estendere ai liquidi le leggi generali dei gas, compresa quella dell'Avogadro, e di potere quindi stabilire il vero peso molecolare dei liquidi. Nella sua Nota *Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe* (Beri. Ber. XXVIII, 3292, anno 1895) egli comincia col dire che l'espressione

$$V_m = \Sigma nC + 25,9$$

non è altro che la legge dell'Avogadro estesa nel campo dei liquidi. Come è noto, se si considera un volume V di una massa gassosa, una parte, assai piccola per i gas perfetti, sarà occupata dalle molecole, l' altra sarà il volume in cui le molecole si muovono: onde nelle diverse espressioni in cui entra il volume di una massa gassosa, se si vuole rendersi conto delle deviazioni dalle leggi fondamentali, si usa introdurre invece che V, $V-b$, dove b è un multiplo del volume totale occupato dalle molecole senza spazii intermolecolari. La legge dell'Avogadro si esprimerebbe [1] secondo il Traube

$$V-b = \text{costante}$$

per uguali pressioni e temperature; l'espressione di Traube

$$V_m - \Sigma nC = \text{costante}$$

ha, come si vede, la stessa forma dell' altra: ΣnC sarebbe il volume delle molecole senza spazii intermolecolari, V_m il volume tolume totale; 25,9 sarebbe il volume in cui le molecole si muovono il covolume molecolare.

In verità non so quanto esattamente possa dirsi: il volume in cui le molecole si muovono, visto che spesso questo covolume è

(1) Veramente mi sembra che l'espressione della legge dell'Avogadro sarebbe: Volame costante (quello che effettivamente occupa il gas) = Volame iu cai si muovono le molecole + volume occupato dalle molecole (b); quindi V = costante = volume intermolecolare + volame molecolare. In altri termini costante è il volame apparente totale, mentre, per i liquidi, il corrispondente valore V_m è incostante.

una piccola frazione del vero volume molecolare; come una molecola che ha il volume di 200 o 300 centimetri cubi possa muoversi in uno spazio di 25,9 centimetri cubi non è facile a comprendersi; piuttosto sarebbe da intendersi come uno strato sempre di uguale grandezza che involge le molecole, ma il significato fisico della legge dell'Avogadro è difficile a rintracciarsi. Ad ogni modo così enuncia il Traube la sua legge dell'Avogadro: a uguali condizioni di temperatura e di pressione gli spazii in cui le molecole si muovono sono uguali. L'enunciato è giusto, ma non mi sembra che corrisponda alle premesse.

Cerca poi di dimostrare anche la legge del Gay-Lussac facendo vedere che tra 0^0 e 100^0 il coefficiente di dilatazione del covolume molecolare è 0,00366 come pei gas. Il metodo che tiene è questo: quasi tutta la dilatazione del liquido l'attribuisce al covolume e allora trova per gli idrocarburi dei numeri successivamente decrescenti da 0,0048 per C_7H_{16} a 0,0034 per $C_{16}H_{34}$; per gli eteri degli acidi grassi ottiene poi dei numeri che diminuiscono da 0,0053 per $C_2H_4O_2$ a 0,0032 per $C_{16}H_{32}O_2$; invoca ancor qui l'associazione, ma è noto che nè gli idrocarburi nè gli eteri degli acidi grassi sono associati. Per gli acidi e gli alcool si hanno valori molto bassi, che il Traube non cita, e che condurrebbero a un valore medio di 0,0025. Se stando così le cose si possa dire che si verifica pei liquidi la legge del Gay-Lussac

$$\text{Covolume molecolare } t = 24,5\ (1 + 0,00366\ t) = 0,0090\ \text{T, g. cm.}$$

lascio a chi legge di giudicarne. Aggiungasi poi che per l'associazione si dovrebbero avere valori troppo piccoli, come si hanno per gli alcool e per gli acidi, non mai troppo elevati, per il coefficiente di dilatazione.

Come si debba utilizzare questa così detta legge dell'Avogadro estesa ai liquidi per determinare i pesi molecolari lo mostra il Traube in una successiva Memoria: *Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung* Berl. Ber. XXIX, 102?, anno 1896) nella quale anche modifica le costanti atomiche del bromo e del jodio, adattando il numero 17,7 pel primo e 21,4 pel secondo e introduce come decremento pel gruppo tiofenico la costante 11,4. Ecco ciò che dice il Traube:

" Il peso molecolare è da determinarsi in modo chè il volume molecolare $\frac{m}{s}$ sia uguale alla somma dei volumi atomici aumentata del covolume molecolare.

Il covolume molecolare per la maggior parte delle sostanze e presso a poco costante. in media 25,9 cc. a 15°.

Per le combinazioni associate (specialmente contenenti metile o ossidrile) il covolume molecolare è più piccolo del valore medio; i numeri oscillano per lo più tra i limiti 15 e 22.

Per combinazioni terziarie (ammine, composti con più atomi di alogeni, eteri a peso molecolare elevato) il valore del covolume invece è più grande di quello medio; i numeri oscillano tra 30 e 32 e in pochi casi eccezionali, per le ammine terziarie raggiungono anche valori più elevati.

Questo metodo non conduce sempre in nessun modo a resultati eleganti, ma é generalmente applicabile, estremamente semplice e sicuro.

Si rifletta che un raddoppiamento del peso molecolare avrebbe per conseguenza una differenza di 25,9 cc. in media tra il volume molecolare trovato e quello calcolato.

Le più grandi deviazioni a causa della associazione ecc. raggiungono invece solo in casi eccezionali, del tutto isolati (ganz vereinzelten), 10 a 11 unità ".

Il vantaggio del metodo di calcolare del Traube rispetto a quello solito per le proprietà additive consisterebbe in questo: se si ammette

$$M_v = \Sigma aC$$

non si può in nessun modo decidere sul volume molecolare vero e quindi sul peso molecolare: infatti supponiamo di avere una combinazione $C_a H_b$: il volume molecolare sarà $\frac{M}{S} = a \times C + b \times H$: se supponiamo la molecola doppia $\frac{2M}{S} = 2a \times C + 2b \times H$; quindi non possiamo dir nulla. Col metodo del Traube avremmo nel primo caso:

$$\frac{M}{S} = a \times C + b \times H + 25,9.$$

Nel secondo :

$$\frac{2M}{S} = 2a \times C + 2b \times H \times 25{,}9$$

mentre se il peso molecolare fosse M raddoppiando troveremmo

$$2a \times C + 2b \times H + 51{,}8$$

e se fosse realmente 2M nell'ipotesi che fosse invece M troveremmo

$$a \times C + b \times H + 12{,}9.$$

È evidente tra le altre cose che la regola del Traube non permette a due combinazioni polimero di avere una il volume molecolare esattamente multiplo dell'altra, come pure è evidente cho data l'oscillazione dei covolumi in molti casi non potremo decidere nu la. Ma di ciò diremo meglio a suo tempo.

Nelle Memorie successive il Traube mette in correlazione i volumi molecolari con le rifrazioni molecolari e dimostra in quella intitolata *Lichtbrechung und Dichte* (Berl. Ber. XXIX, 2732, anno 1896), che c'è un rapporto costante tra la quantità $\frac{\Sigma nC}{V_m}$, che sarebbe la somma degli " atomaren Schwingungsräume " riferita all'unità di volume, e la quantità $\frac{n^2-1}{n^2+2}$, che, in base alla teoria elettromagnetica della luce, rappresenta la frazione dell'unità di volume che è occupata dalla materia, senza spazii intermolecolari: si può anche dire che fra ΣnC e $V_m \frac{n^2-1}{n^2+2}\left(M\frac{n^2-1}{d(n^2+2)}\right)$, ossia tra i volumi molecolari diminuiti di 29,5 e le rifrazioni molecolari, ossia fra due quantità esprimibili tutte e due per mezzo della somma delle costanti degli atomi contenuti nella molecola, il rapporto è presso a poco costante, e veramente oscilla tra 2,82 e 3,50; e così il Traube stabilisce :

I volumi di oscillazione degli atomi (Schwingungsvolumina der Atome) calcolati per mezzo del peso molecolare e della densità sono uguali ai volumi nucleari degli atomi, o alle rifrazioni atomiche, moltiplicati per una costante che varia solo in limiti ristretti colla

lunghezza d'onda della luce. Il fattore di proporzionalità per i volumi atomici nucleari riferiti alla costante A di Cauchy è =3,53 [1].

" *I capitoli del potere rifrangente e del volume molecolare conducono così alle stessi leggi* ".

Il Traube crede che questa costanza nel rapporto costituisca un appoggio alle teorie di Clausius-Mossotti e del Maxwell e crede di più che non sarebbe stato possibile di collegare così i due campi del potere rifrangente e della densità senza la scomposizione, da lui proposta, del volume molecolare nel covolume e nella somma dei volumi atomici di oscillazione.

E dire che sarebbe stato sufficiente di calcolare i rapporti tra il volume molecolare $\left(\frac{m}{d}\right)$ e le rifrazioni molecolari per persuadersi che anche senza covolumi si avevano, confrontando le stesse combinazioni, dei numeri nella stessa misura costanti!

Il Traube calcola poi i rapporti $\frac{\Sigma n C}{V_m(n-1)}$, o il che è lo stesso $\frac{\Sigma n C}{\frac{n-1}{d}}$ e trova pure dei numeri costanti, per quanto $n-1$ non rappresenti nessun volume nucleare! il rapporto per la riga H_α è 2,086.

In base alle due costanti 3,460 e 2,086 e agli Atomschwingungsvolumina da lui trovati, C = 9,9; H = 3,1; O = 5,5; calcola le costanti atomiche di rifrazione per la formula n^2 e la formula n: trova, specialmente per la formula n^2, valori molto differenti da quelli del Brühl

	Traube	Brühl
C	2,86	2,365
H	0,90	1,103
O	1,59	1,506

Nondimeno egli mostra che adottando questi valori si ha tra l'esperienza e il calcolo un accordo altrettanto soddisfacente che

[1] Questo valore è ottenuto col calcolo. I confronti si sono fatti per la riga $H\alpha$: la costante per questa riga sarebbe, secondo il Traube, 3,46. non tenendo conto delle combinazioni associate!

colle eoetanti del Brühl. E la ragione che egli dà è la seguente: " *La causa per la quale valori così diversi conducono a resultati non molto differenti è evidentemente che il valore della rifrazione molecolare di una combinazione organica dipende specialmente dal numero dei gruppi* CH_2 *e il valore della costante di rifrazione per il gruppo* CH_2 *è di poco differente nei due modi di calcolo* (1) ".

Sembra impossibile che il Traube, che qui dimostra di ragionare così giustamente e saper così bene apprezzare l'influenza del gruppo CH_2, ne abbia fatto poi così poco conto quando si trattava di stabilire delle nuove leggi!

In successive Memorie stabilisce, in base ai suoi rapporti, le costanti atomiche di rifrazione: mostra come facendo anche il calcolo secondo il Landolt e il Brühl si abbiano dei numeri più vicini ai suoi quando non si prendano in considerazione i primi termini delle serie, che sono sempre sostanze associate. Egli ammette, sembra, che per passare dai valori relativi alla formula n^2 a quelli relativi alla formula n basti moltiplicare sempre per un fattore costante, 1,659. Questo non è altro che un valore medio, come lo dimostrai nella mia Memoria sulle Costanti di rifrazione, pubblicata negli Atti della Accademia dei Lincei nell'anno 1884: non è che il valore medio del rapporto $\frac{n+1}{n^2+2}$ che è abbastanza costante variando poco gli indici.

Che l'associazione possa influire sulle costanti di rifrazione è veramente un'ipotesi assai poco probabile. Alcool, composti realmente associati, hanno la stessa rifrazione molecolare allo stato liquido e allo stato di vapore: l'acqua si comporta nello stesso modo! Certamente i primi termini delle serie si comportano sempre in un modo un po' diverso da quelli più elevati, ma ciò si verifica anche per serie in cui non c'è nemmeno l'ombra di associazione (2).

(1) In questa Nota il Traube modifica ancora le sue costanti: così per la glicerina e altre sostanze adotta per l'ossigeno il valore 5,5 invece che 2,4 o 0,4, altrimenti le regole non si verificherebbero più. Riconosce in generale che gli Atomschwingungsvolumina *sono molto meno costanti di quel che si è creduto sin qui.* Basti il dire che in una Memoria successiva (Ausdehnung des Gesetses von Avogadro auf homogene Flüssigkeit Wiedemann's Annalen Bd. LXI, pag. 396, anno 1897) ammette che il volume atomico dell'azoto trivalente, che aveva stabilito essere 1,5, possa variare sino a 18,0; quello del cloro sino a 21,0; quello del bromo sino a 30,4 e quello del jodio sino a 47,8!

(2) Vedere su questo argomento la Memoria di Nasini e Carrara, " Sul potere rifra-

Non mi occuperò delle altre Memorie del Traube sulle costanti di rifrazione, sulla racemia ecc., solo dirò alcune parole sul suo lavoro *Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogene Flüssigkeiten* (Berl. Ber. XXXIII, pag. 265, anno 1897), dove passa in rivista coscienziosamente tutti i metodi cbe si conoscono per avere un'idea dell' associazione dei liquidi o per determinarla e afferma che quello molecolare volumetrico deve essere riguardato come il metodo incomparabilmente più semplice e anche, tutto sommato, il più sicuro *(Diese Methode kann wohl als die weitaus einfachste sowie auch im Ganzen zuverlässigste bezeichnet werden).*

Ecco in che cosa consiste questo metodo:

" *Il covolume molecolare di un liquido non associato è, secondo le precedenti comunicazioni* $=24,5\left(1+\frac{1}{273}t\right)$; *perciò a* $15^0 = 25,9$ *cc., a* $20^0 = 26,3$ *cc.*

Se si trova a 15^0 *un valore di 25,9 o più il fattore di associazione = 1. Per un raddoppiamento della molecola il covolume a* $15^0 = \frac{25,9}{2} = 12,85$. *Se il covolume ha valori y intermedi tra 25,9 e 12,95 il fattore di associazione x sarà evidentemente* $=1+\frac{25,9-y}{12,95}$.

UNA UNICA DETERMINAZIONE DI PESO SPECIFICO BASTA PER DETERMINARE IL FATTORE DI ASSOCIAZIONE.

Il Traube confronta iu una tabella i valori trovati dal Ramsay e dallo Shields per i fattori di associazione con quelli da lui calcolati e, naturalmente, non c'è il più piccolo nccordo: tutti gli eteri sono fortemente associati per il Traube, non lo sono affatto per il Ramsay e lo Shields, lo stesso è a dirsi per la piridina, la piperidina, la chinolina ecc. ecc. Il Traube crede che i valori del Ramsay e dello Shields sieno tutti troppo bassi, salvo quelli che, per non accordarsi coi suoi, ritiene sieno troppo elevati. Esaminando i numeri del Traube si vede solo questo, che il suo fattore di associazione va successivamente diminuendo per le diverse serie coll'aumontare del peso molecolare.

Veramente, data la grande variabilità dei volumi di oscillazioni

geste dell'ossigeno, dello selfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici ". (Gazz. chim. it., t. XXIV parte I, pag. 256, anno 1894), in cui si discute sulle differenze presentate dai primi termini delle serie omologhe.

degli atomi (da 13,2 sino a 47,8 per l'jodio ecc.), si poteva piuttosto determinare il covolume molecolare in base alle costanti di associazione e dimostrare poi l'accordo. Logicamente la prova avrebbe avuto lo stesso valore!

Sopra tre recentissime Memorie del Traube, comparse nel giugno di questo anno negli Annali di Wiedemann, non dirò che pochissime parole. Esse si intitolano: ***Ausdehnung des Gesetzes von Boyle, van der Waals, Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten — Zur Kinetik der Flüssigkeiten — Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten.*** L'autore riassume il contenuto dei suoi precedenti lavori e dà alla sua esposizione un'indole prevalentemente fisica. È soltanto da mettere in rilievo il confronto che egli fa tra i valori ΣnC e la costante b della formula di Van der Waals, che rappresenta, come è noto, il quadruplo del volume vero delle molecole: egli trova che i valori $\frac{8}{7}$ $\Sigma nC/22380$, riportando quello di ΣnC alla temperatura critica con calcoli approssimativi molto arbitrari, sono presso a poco uguali ai valori $\frac{\varphi}{3}$: l'introduzione dei coefficienti $\frac{8}{7}$ e $\frac{1}{22380}$ ha questa origine. Il Traube, come ricorderemo, aveva visto che ΣnC è presso a poco uguale al volume nucleare (rifrazione molecolare) moltiplicata per 3,5: d'altra parte b secondo Van der Waals, è il quadruplo del volume nucleare alla temperatura critica, ma è un multiplo inferiore di mano in mano che diminuisce la temperatura, onde il Traube suppone che quando siamo a 0^0 la diminuzione sia avvenuta in queste proporzioni $4:3,5$ o $8:7=\frac{8}{7}$. Per rendere poi confrontabili i valori di b con quelli di ΣnC divide questi ultimi per il volume occupato dal peso molecolare di un gas a 0^0 e 76 cm. = 22380 cc. Questa espressione $\frac{8}{7}$ $\Sigma nC/22380$ dovrebbe essere $=b_0$ cioè $=b$ a 0^0. Invece i confronti li fa per la temperatura critica modificando i valori ΣnC in base alle variazioni osservate tra 0^0 e 100^0 per il gruppo CH_2 e supponendo che gli altri elementi variino nello stesso modo. Ora mi sembra evidente che i confronti facendosi alla temperatura critica non ha più ragione di essere il coefficiente $\frac{8}{7}$ e andrebbe conve-

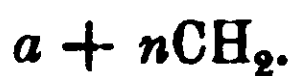
nientemente modificato l'altro $\frac{1}{22380}$. Invece c'è un discreto accordo, bene inteso sempre accontentandosi al solito di approssimazioni molto grossolane, tra i valori $10^4 \frac{\varphi}{3}$ e $\frac{8}{7} 10^4 \frac{\Sigma nC}{22380}$. Accordo che a mio parere dimostra una cosa sola, cioè che tra i numeri esprimenti i volumi molecolari e tra i valori b c'è una certa proporzionalità, la quale poteva prevedersi, sino a un certo punto, a priori dato che una certa proporzionalità vi è tra i volumi molecolari e le rifrazioni molecolari rispetto alla formula n^2, le quali, per il loro significato fisico secondo la teoria di Clausius-Mossotti sono così vicine ai valori b: aggiungasi poi che per i lavori di Heilborn (Zeitschr. f. physikal. Chemie VII, pag. 601, 1891) e più per quelli di Altschul (Ibidem XI, pag. 577, anno 1893) si è riconosciuto essere le costanti b, dentro certi limiti, di natura additiva, cosicchè a una differenza di CH_2 nella formula molecolare corrisponde una differenza più o meno costante nel valore b: ora quando ciò si verifica per due proprietà fisiche è prevedibile sempre la relazione $\frac{\Sigma nC}{\Sigma n'C}$ costante, o $\Sigma nC = \alpha \Sigma n'C$, ΣnC e $\Sigma n'C$ sono il simbolo di proprietà fisiche additive, cioè tali che la costante molecolare sia la somma di quelle atomiche. Niun dubbio che introducendo i valori dei volumi molecolari invece che quelli ΣnC di Traube si sarebbero ottenuti analoghi resultati solo modificando i coefficienti. E la ragione principale di tutto questo sta sempre nel fatto che in queste relazioni seriali ciò che predomina è la influenza del gruppo CH_2, cosicchè il rapporto per passare da ΣnC a $\Sigma n'C$ è assai prossimamente uguale al rapporto tra i numeri che esprimono il valore, presso a poco costante, dell' incremento CH_2 per quelle proprietà fisiche che si considerano.

Esaminati così attentamente i lavori del Traube esporrò ora le ragioni per le quali mi sembra che egli sia caduto in una grande illusione, una delle molte a cui ha dato luogo lo studio delle relazioni seriali.

Le relazioni seriali sono caratterizzate da questo fatto: i valori molecolari (prodotto della costante fisica pel peso molecolare) presentano costanti differenze, oppure sono uguali per composti che presentano alla loro volta costante differenza di composizione. Tutte

le volte che ciò si verifica più o meno esattamente è possibile, con approssimazione minore o maggiore a seconda che si introducono oltre i valori atomici meno o più valori costitutivi, di esprimere il valore molecolare mediante la somma dei valori atomici e costitutivi: quanti più numeri costitutivi si introducono e tanto più le regolarità trovate si discostano da una vera legge e tanto più è facile di avere a che fare con apparenze di regolarità invece che con delle vere e l'accordo maggiore tra l'esperienza e il calcolo va perdendo talvolta di ogni valore. Pur troppo assai spesso i diversi esperimentatori, spinti da quella naturale tendenza che ha lo spirito umano a generaleggiare e a fondare leggi in base a pochi dati numerici, si sono creduti autorizzati a stabilirne delle assai comprensive: alle quali poi troppo rincrescendo loro di rinunziare, ancor quando l'evidenza dei fatti glielo imponeva, hanno cercato piuttosto di negare importanza alle esperienze che non andavano d'accordo colle loro regole, e hanno proposto impossibili modificazioni di pesi molecolari e di formule di costituzione, o hanno invocato cause perturbatrici e influenze occulte! Grave danno questo per la scienza, alla quale assai più giova, sempre in quest'ordine di studii seriali, il tener conto di tutte le particolarità di struttura esprimendole per mezzo delle variazioni della costante fisica che si considera: non si hanno così le seducenti leggi, nemmeno qualche volta delle regolarità, ma si accumulano materiali preziosi per decidere per analogia in casi dubbii sopra alcune particolarità di struttura e per stabilire su basi sicure il capitolo della dipendenza delle proprietà fisiche dei corpi dalla loro costituzione chichimica. Spesso queste così dette leggi, oltre che di tanti altri inconvenienti, sono anche causa di quello gravissimo che gli esperimentatori si accontentano nelle loro determinazioni di approssimazioni assai minori di quella che i mezzi esperimentali consentono; e così, per uno studio più approfondito, un materiale, che sarebbe stato prezioso, viene ad essere inutile e deve tutto ricostituirsi.

Per i composti organici, c'è poi da notare nello studio di estese serie l'influenza del gruppo CH_2. Possiamo rappresentare le serie organiche colla seguente espressione generale:

$$a + nCH_2.$$

Così gli idrocarburi della serie

$$C_nH_{2n+2}:$$

con

$$H_2 + nCH_2$$

quelli delle serie

$$C_nH_{2n}\ ,\ C_nH_{2n-n}\ ,\ C_nH_{2n-6}\ \text{etc.}$$

con

$$nCH_2\ ,\ C + nCH_2\ ,\ 3C + (n+2)CH_2:$$

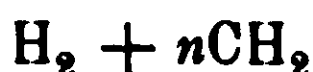
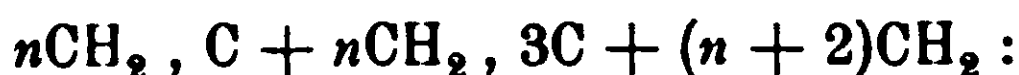
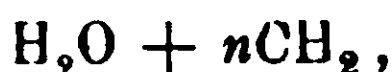
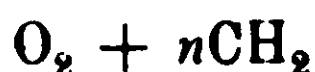
gli alcool con

$$H_2O + nCH_2\ ,$$

gli acidi con

$$O_2 + nCH_2$$

le ammine con

$$NH_3 + nCH_2$$

e così via.

Nel gruppo *a* possiamo introdurre anche il valore o i valori costitutivi (ossigeno alcoolico, aldeidico, etereo, legami multipli ecc. ecc.). Ora è evidente che per i termini superiori delle serie ciò che predomina è l'influenza del gruppo CH_2, onde il fatto generalissimo, in parte dipendente anche da altre cause, che le eccezioni alle regole stabilite, cioè il disaccordo tra il valore molecolare trovato e la somma di quelli atomici e costitutivi si manifestano più spiccatamente per i primi termini delle serie.

Darò due esempii per mostrare come si calcolino per le relazioni seriali le costanti atomiche.

I volumi atomici degli elementi in base a quelli molecolari il Kopp li stabilì in base ai seguenti fatti:

1° Differenza costante nei volumi molecolari per la differenza costante di CH_2 nella composizione e ciò per qualsiasi serie.

2° Uguaglianza nel volume molecclare degli isomeri.

3° Uguaglianza nei volumi molecolari di composti che differiscono per contenere l'uno 2C in meno e l'altro 4H in più. Ricavati così i valori atomici di C e H_2 per sottrazione potè ricavare quelli degli altri elementi.

Le rifrazioni atomiche sono dedotte nel modo seguente e basandosi sopra questi fatti:

1° Differenza costante nelle rifrazioni molecolari per la diffe-

renza costante di CH_2 nella composizione e ciò per qualsiasi serie;

2° Uguaglianza nelle rifrazioni molecolari degli isomeri;

3° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un acido e quella dell'aldeide corrispondente, onde la rifrazione atomica di O';

4° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un'aldeide e quella della somma dei CH_2 in essa contenuti, onde la rifrazione molecolare di O'';

5° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un alcool $C_nH_{2n+2}O'$ e la somma delle rifrazioni $(CH_2)_n + O'$, onde le rifrazioni atomiche di H e di $C(CH_2-H_2)$.

In modo analogo conoscendo le rifrazioni atomiche di C, H, O', O'' si deducono poi quelle degli altri elementi e le variazioni dovute a modificazioni di struttura.

Ora tutte queste relazioni e simili in cui si tratta di differenze costanti, o di uguaglianza nei valori molecolari per costanti differenze di composizione, è evidente che si troverebbero ugualmente e le regolarità sarebbero ugualmente soddisfatte se da tutti i valori molecolari togliessimo o aggiungessimo lo stesso numero: i composti che hanno per es. volume molecolare o rifrazione molecolare uguale seguiterebbero ad averla, quelli che presentano una differenza costante seguiterebbero a presentarla e così via. Non verremo come è naturale agli stessi valori atomici e costitutivi, salvo che per il gruppo CH_2 che conserverà il suo valore: quanto agli altri subiranno delle modificazioni, diventeranno più piccoli o più grandi, più o meno, a secondo del numero che si sottrae o si aggiunge: ma sarà sempre possibile di dedurre dei valori atomici e costitutivi. D'altra parte supponiamo di avere in un modo qualsiasi calcolato delle nuove costanti atomiche, bene inteso sempre tenendo conto del valore stabilito di CH_2, e che colla loro somma, per un dato composto che ha il valore molecolare A, si raggiunga quello di $A-b$: queste nuove costanti soddisfano più o meno approssimativamente quando da tutti i valori molecolari degli altri composti si tolga la stessa quantità b: quindi potremo così esprimere la nuova relazione:

$C_m = \Sigma$ costanti atomiche e costitutive + numero costante;; $C_m - \Sigma$ costanti atomiche e costitutive = numero costante.

Naturalmente si potrà prevedere che, a seconda della grandezza della quantità che si sottrae, quelle costanti atomiche e quel va-

lore fisso, o non potranno in nessun modo rappresentare i primi termini delle serie, o almeno, in generale, l'accordo sarà meno buono per questi primi termini. Di ciò abbiamo uno splendido esempio appunto nei lavori del Traube: per l'acqua il volume molecolare è addirittura minore del covolume; per l'alcool metilico, tolto il covolume, non resta nemmeno ciò che è necessario pel gruppo CH_2 e così via discorrendo.

Il Traube è appunto caduto in questo errore di credere di avere scoperto una legge, mentre invece non ha fatto che proporre un modo diverso di calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive: egli ha dedotto in modo indipendente, e traendoli dai volumi molecolari delle sostanze in soluzione, questi valori, poi ha cercato con essi, cioè colla loro somma, di rappresentare i volumi molecolari di un liquido: vide che tra il calcolato e il trovato c'era una differenza di circa 25 e, replicando i calcoli per composti analoghi, trovò una differenza presso a poco uguale; onde la sua espressione della quale sopra ho reso conto, che non include nessuna legge. Qualunque proprietà di simile genere permette un analogo modo di calcolo. Se si prendessero in considerazione le rifrazioni molecolari si potrebbe per esse trovare un covolume ed esprimerle con una formola analoga a quella del Traube: come pure il Traube avrebbe potuto prendere pel suo covolume un altro numero qualunque, modificando bene inteso le costanti e sempre tenendo fermo il valore CH_2, e le stesse regolarità gli si sarebbero manifestate in ugual modo e forse anche, se pel covolume adottava un numero più piccolo, in grado maggiore.

Dato questo, che è, mi sembra, piuttosto lampante che evidente, una critica dei lavori del Traube nelle loro particolarità la credo superflua. L'accordo tra i valori calcolati e i trovati, specialmente essendosi introdotte diverse costanti costitutive e ammettendo in esse e in quelle atomiche così grande variabilità, è a considerarsi assai, assai meno soddisfacente di quella che si ha colle costanti del Kopp, di R. Schiff e del Lossen. Il Lossen [1] per mezzo di formule in cui non entrano che i valori atomici e due costituitivi, per ben 407 combinazioni appartenenti a serie differentissime potè avere un eccellente accordo tra l'esperienza e il calcolo, giacchè

[1] Lossen, Liebig's Annalen 254, pag. 42, anno 1889.

assai di rado le differenze si elevano al 7 $^0/_0$: ammettendo oscillazioni nei valori atomici sarebbe assai facile ottenere un accordo migliore. E sufficiente accordo si ha pure cogli steri dello Schroeder e si avrebbe con altre costanti differentissime, giacchè non bisogna dimenticarsi che l'espressione generale di queste relazioni seriali è quella di una serie di n equazioni a due o tre incognite; ma, se si trascurano i primi termini e ci si contenta di grossolane approssimazioni, si riducono in fondo a una sola $C + H_2 = a$, che è del tutto indeterminata.

Per ciò che riguarda la legge dell' Avogadro, come la intende il Traube, mi pare di aver detto abbastanza e credo inutile di insistere sulle tante difficoltà che presenterebbe il concetto fisico di quel covolume. Quanto alla legge del Gay-Lussac sono i calcoli stessi del Traube che dimostrano la sua inesistenza e credo inutile di aggiunge esempi per far vedere che per molte altre sostanze si hanno per α valori o eccessivamente grandi o eccessivamente piccoli e che tra 0^0 a 100^0 e la temperatura di ebullizione essi non si mantengono affatto costanti o sono molto diversi da 0,0037. Per l'etere α tra 0^0 e 35^0, sarebbe 0,0064; per il cresolo tra 0^0 e 206^0 (punto di ebullizione) 0,0054 ecc. ecc.

La determinazione dei pesi molecolari con questo metodo è affatto illusoria. Coll' introduzione del covolume fisso il calcolo costringe a una forzata determinazione di peso molecolare; ma conoscendo il nessun significato fisico di questo covolume, la sua arbitrarietà e nel tempo stesso la sua mutabilità, i pesi molecolari che così venissero a determinarsi non vi è nessuna ragione per credere che fossero i veri: a priori si può escludere che si possano determinare in tal modo i pesi molecolari dei primi termini delle serie, a meno che non si sieno utilizzati proprio essi per calcolare il volume atomico e costitutivo, dato bene inteso che il volume molecolare fosse abbastanza grande per potere sottrarre da esso il covolume e il volume dei CH_2 in esso contenuti. Così ad esempio il metodo è inapplicabile per decidere sulla formula dell'aldeide e della paraldeide, giacchè per la prima si dedurrebbe una molecola doppia: così se vogliamo applicarlo ai derivati furanioi, furanio, furfurolo, alcool furanico, eteri dell' acido piromucico, troviamo i resultati i più strani, lo stesso è a dirsi per molte ammine, composti non saturi, contenenti azoto e zolfo e così via. D'altra parte

se si riflette che il valore del covolume può variare da un numero negativo sino a 40 e più, si comprende subito la impossibilità che si possano avere buoni resultati. Nè giova come fa il Traube di invocare l' associazione: ciò avrebbe potuto farsi dimostrando in base ai fattori del Ramsay e dello Shields, gli unici, insieme forse con quelli del Guye, che possane darci un' idea quantitativa dell'associazione, che realmente i valori troppo piccoli del covolume stanno con essi in relazione e in rapporto quantitativo: ed anche poi bisognava trovare una spiegazione pei valori eccessivamente elevati. Invece, come ho fatto già rilevare, non c'è nessun accordo tra i coefficienti di associazione del Traube con quelli del Ramsay e dello Shields. Il Traube gira la questione commettendo l'errore logico di adoperare i suoi numeri per calcolare la costante di associazione. Il prof. Guye comparò i volumi molecolari di molte sostanze da lui esaminate con quelli calcolati secondo la formula del Traube e trovò che l' accordo non c' era. " Sans en rechercher la cause, nous constatons que les deux valeurs ne concordent pas toujours très bien „ (1). Infatti le differenze assai spesso sono superiori a 10!

Tutto considerato io credo che i lavori del Traube non costituiscano altro che un modo diverso da quello tenuto sin qui per calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive; metodo non preferibile agli altri, anzi ad essi inferiore per la poca esattezza dei resultati finali, per la incertezza dei valori fondamentali, per tutti i cambiamenti che si è costretti a fare, per tutte le ipotesi che bisogna immaginare quando il disaccordo fra l' esperienza e il calcolo è troppo grande. Di vere leggi non c'è da parlarne: e per i liquidi quella del Avogadro e quella del Gay-Lussac sono ancora da trovarsi e i soli modi per determinare la grandezza molecolare sono per ora quelli fondati sulle costanti di capillarità e qualitativamente, quelli che si posson dedurre dalla teoria di Van der Waals.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Univerità. Giugno 1897.

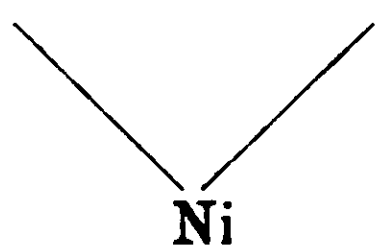
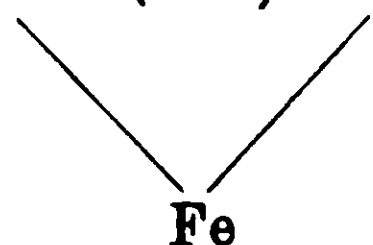
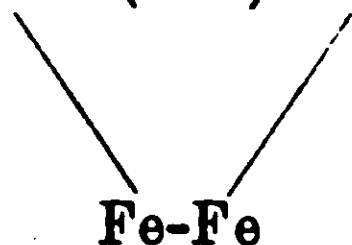
---

(1) Ph. Guye e L. Chavanne, " Étude sur la dissymetrie moléculaire — Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues „. Boll. Soc. Chimique, 5 Mars 1896 (3°, XV-XVI, pag. 275).

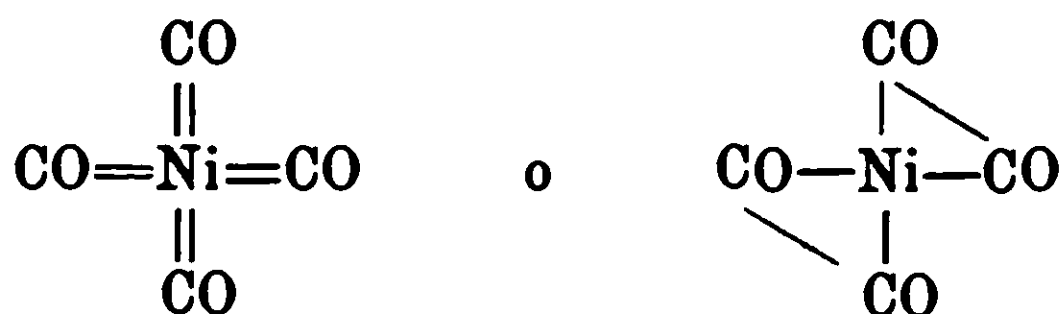
Sulla rifrazione dei metallocarbonili.
A proposito di una nota di I. Ferreira de Silva;

di R. NASINI.

(Giunta il 9 settembre 1897).

Il signor A. I. Ferreira de Silva, in una sua Nota presentata alla società chimica di Parigi ([1]) in cui attribuisce ai metallocarbonili le seguenti formule:

Nichel tetracarbonile — Ferro pentacarbonile — Diferro eptacarbonile

così parla del lavoro che L. Mond ed io pubblicammo sulla rifrazione del nichel tetracarbonile ([2]).

" I signori Mond e Nasini hanno determinata la rifrazione mo-
" lecolare del nichel tetracarbonile e hanno dedotta la rifrazione
" atomica del nichel in questo composto, ammettendo che la rifra-
" zione molecolare calcolata con le due formule, in n e in n^2,
" $\frac{n-1}{d}M$ o $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}M$ è eguale alla somma delle rifrazioni del
" metallo e dell'ossido di carbonio, ed hanno trovato dei valori
" quasi due volte e mezzo superiori a quelli che il nichel manifesta
" nei sali (solfati e cloruri), e di qui hanno concluso che il nichel,
" bivalente in questi sali, era tetra o ottovalente nel nichel tetra-
" carbonile, in concordanza colle formule

```
        CO                    CO
        ||                    | \
CO=Ni=CO        o     CO—Ni—CO
        ||              \    |
        CO                    CO
```

([1]) " Sor la constitution des carbonyles metalliques par A. I. Ferreira de Silva ". Bull. de la Soc. chimique de Paris. 5 Juillet 1896.

([2]) L. Mond e R. Nasini, " Studi sol nichel tetracarbonile. Gazzetta chimica italiana, XXI, I, 501, anno 1891.

" Queste formule. che suppongono pel nichel una atomicità che " questo metallo non manifesta mai o quasi mai, non sono ammis- " sibili. In oltre una tale costituzione obbligherebbe a supporre che " il ferro, la cui rifrazione atomica, calcolata dalla rifrazione mo- " lecolare del ferro pentacarbonile determinata dal Gladstone, pre- " senta la stessa anomalia, fosse decavalente nel ferro pentacarbo- " nile, la qual cosa non si può ammettere ".

Veramente il signor Mond ed io ci limitammo a dire queste parole (1).

" Ora il nichel, che si manifesta pel solito bivalente, è con molta " probabilità ottovalente nel composto da noi studiato, nel quale, " per tutte le reazioni sin qui conosciute, sembra che il gruppo " CO sia contenuto in quelle condizioni in cui trovasi nell' ossido " di carbonio; nel nichel tetracarbonile l'elemento avrebbe esplicata " la sua massima capacità di saturazione, per esso prevista dal " Mendelejeff quando lo pose nel gruppo VIII del suo sistema di " classificazione ".

Quando noi così scrivevamo non ancora i due ferrocarbonili erano stati studiati dal Gladstone, e quindi l'argomento assai convincente contro la nostra ipotesi, che cioè nel ferro pentacarbonile bisognerebbe ammettere decavalente questo elemento, non poteva essere invocato.

Ma se quella ipotesi era assai discutibile non credo possa accettarsi in nessun modo la spiegazione che dell'elevatissimo potere rifrangente dei metacarbonili propone il signor Ferreira de Silva. Egli crede che sia più ragionevole di ammettere che " il carbonio, " bivalente nell'ossido di carbonio, ha in questo composto una ri- " frazione atomica minore che nell'acido carbonico, nei carbonili e " in tutti i composti organici, nei quali il carbonio è tetravalente; " è ciò che si verifica pel ferro la cui rifrazione atomica è 11,6 " nei sali ferrosi e 20,1 nei sali al massimo o pel cromo nei sali " di cromo che corrispondono all'ossido Cr_2O_3 e nei cromati deri- " vanti da CrO_3, pel manganese nei sali manganosi e nei perman- " ganati ecc. — Stando così le cose, l' anomalia relativa al potere " rifrangente atomico del nichel e del ferro nei carbonili sparisce ".

Veramente io non comprendo ciò che ha voluto dire il signor

(1) Loco citato, pag. 509.

Ferreira de Silva. Se non si vuole ammettere che nei metallocarbonili sia più elevata la rifrazione del metallo bisogna ammettere che più elevata sia quella del gruppo CO e che per conseguenza nel gruppo stesso, quale trovasi in questi metallocarbonili, il carbonio abbia una rifrazione maggiore di quella che ha ordinariamente, non minore: precisamente l'opposto di quello che sembra abbia supposto il signor Ferreira de Silva. Ma ipotesi riguardo alla rifrazione dell'ossido di carbonio non mi pare che sieno permesse, giacchè noi conosciamo assai bene il suo potere rifrangente e sappiamo che esso è di pochissimo differente da quello che il gruppo CO ha nei carbonili organici, nei chetoni, aldeidi ecc.

Del rimanente dal punto di vista della rifrazione non si può nemmeno dire che esista una differenza essenziale fra i metallocarbonili ed il croconato potassico, che per il signor Ferreira de Silva, hanno costituzione del tutto differente, e questo può essere, e proprietà differenti. Ora Anderlini ed io ([1]) dimostrammo che nel croconato potassico ci sono le stesse anomalie, riguardo al potere rifrangente, chè si riscontrano nei metallocarbonili, mentre fu pure da noi dimostrato che la presenza del gruppo CO, od anche di più CO riuniti, od in catena aperta, oppure in nucleo chiuso aromatico, non è di per sè sola causa sufficiente per un apprezzabile innalzamento nel potere rifrangente.

A questo proposito io credo utile ricordare che Anderlini ed io ritenemmo che la elevata rifrazione dei metallocarbonili fosse a ricercarsi nel fatto generale che i metalli, come dimostrò il prof. A. Ghira con esperienze eseguite in questo Istituto ([1]), hanno nei composti organometallici una rifrazione atomica assai maggiore che nei sali: il comportamento dei metallocarbonili non sarebbe che un caso speciale di quello dei composti organometallici. L'ipotesi del signor Ferreira de Silva mi sembra del tutto sbagliata se egli ammette, come sembra, che il carbonio debba avere nei metallocarbonili una rifrazione minore dell'ordinaria; non suffragata dai fatti se invece egli suppone, come si dovrebbe, concedendo

([1]) R. Nasini e I. Anderlini, " Sul potere rifrangente dei composti contenenti il carbonile ". Gazz. chim. ital. T. XXIV, I, pag. 157. Anno 1894.

([1]) Ghira, " Potere rifrangente delle combinazioni organometalliche ". Gazz. chim. ital. T. XXIV, I, pag. 324. Anno 1894.

che nella sua Nota vi sia un grande *lapsus calami,* che il valore del CO e non quello del metallo sia maggiore; inutile ad ogni modo perchè le stesse eccezioni si riscontrano pei composti organometallici in cui nè il metallo nè i gruppi ad esso uniti hanno cambiato nè di valenza nè di funzione chimica.

Padova. Istituto di Chimica generale dell'Università. Luglio 1897.

Sopra l'analisi chimica dell'acqua minerale in S. Omobono in valle Imagna;

nota di G. CARRARA.

La vecchia fonte di S. Omobono giace nel comune di Mazzoleni nella parte superiore della valle Imagna a circa 23 chilometri da Bergamo, e prende il nome di S. Omobono dal titolare della chiesa parrocchiale del comune. Fino dal 1770 la fonte era conosciuta é l'acqua si usava specialmente nelle malattie della pelle, cosicchè la sorgente era chiamata Fontanino della Rogna.

L'acqua sgorga da una roccia schistosa nera sparsa di cristalli di pirite di ferro che costituisce lo strato inferiore di questa parte della valle sulla sponda destra del Pettola, uno dei due rami che poi riuniti formano, l'Imagna.

Sopra la fonte venne costruito un fabbricato e l' acqua venne incanalata in un piccolo serbatojo costruito da una spaccatura naturale della roccia opportunamente resa impermeabile. Questo serbatojo si trova circa ad un metro e mezzo sotto il piano terreno del fabbricato; è munito di rubinetto esterno, e vi accede dalla stessa stanza terrana per mezzo di tre o quattro gradini; ed è da questa apertura che si raccoglie l' acqua per bere. Esiste pure un'altra apertura nel serbatojo stesso, la quale, mentre serve di livello, lo mette in comunicazione, per mezzo di una conduttura speciale con un altro edificio posto ad una quarantina di metri più a valle che serve per bagni e nel quale esiste un altro serbatojo molto più grande.

L'acqua, quale sgorga dal rubinetto descritto, è limpida e fresca,

spande forte odore di uova fradice. Lasciata a sè in contatto con l'aria depone dei fiocchetti bianchi che poi si ridisciolgono, mentre perde l'odore suo caratteristico.

La sua temperatura venne trovata 9°,5 il 4 marzo 1897, mentre nell'ambiente esterno era di 10°. Il 23 aprile 1897 la temperatura dell'acqua era 10°, mentre quella esterna era 14°: mi si assicura che anche durante i calori dell'estate la sua temperatura non supera mai i 13°.

La velocità di efflusso, nel periodo di tempo che va dall' ottobre 1896 al maggio 1897, è stata variabile ed ha seguito le vicende atmosferiche; aumentando sensibilmente dopo le pioggie insistenti e continuate dell'ottobre, novembre, dicembre e gennajo.

Al 2 novembre 1896 l' acqua aveva una velocità di efflusso di 172 litri all' ora, il 4 dicembre la velocità era di 100 litri, al 7 dicembre 150 litri. Intorno ai 95 litri si mantenne tutto il gennajo. In febbrajo, essendosi avuta una sosta nelle insistenti pioggie, la velocità di efflusso cominciò a discendere per arrivare il 4 marzo a 78 litri all'ora e, con poche variazioni, si mantenne tale fino al 23 di aprile nel qual giorno riscontrai ancora la velocità di 78 litri all'ora. Mi si assicura che nell' estate la normale velocità di efflusso è di 72 litri.

Davanti a queste variazioni diventava necessario di osservare quale ne fosse l'influenza sopra la composizione dell'acqua. Già da tempo si era osservato che, dopo le pioggie, l' odore di idrogeno solforato diminuiva sensibilmente, ma non si aveva un' idea se proporzionatamente diminuiva il residuo fisso. Io ho istituito qualche prova di confronto sopra l'acqua attinta in giorni diversi ed ecco i risultati che ho ottenuto:

	Velocità di efflusso in litri all'ora	Grammi di idrogeno solfarato per litro	Residuo a 180° per litro
2 novembre 1896	172	0,00400	0,4280
4 marzo 1897	78	0,00601	0,4296
23 aprile 1897	78	0,00490	0,4290

da questi numeri appare che l' idrogeno solforato diminuisce con l'aumentare della velocità di efflusso, ma può variare anche se la velocità di efflusso rimane inalterata, invece il residuo fisso rimane

costante. L' influenza della aumentata quantità di acqua non è dunque quella di una diluizione. Le variazioni di quantità nei gas disciolti nelle acque minerali è un fenomeno assai comune e già osservato da parecchi sperimentatori (1); per il caso speciale dell'idrogeno solforato la causa qui potrebbe essere il fatto che, quando vi è abbondanza di acqua, questa trasciua con sè e scioglie una maggiore quantità d'aria, l'ossigeno della quale ossida l' idrogeno solforato deponendosi solfo; ciò sarebbe in parte confermato dal fatto che, dopo le pioggie, oltre che aversi meno sensibile l'odore di idrogeno solforato si vedono nell' acqua numerosi fiocchetti di solfo.

Analisi qualitativa.

L'acqua ba reazione nettamente alcalina, agitata in un tubo si vedono svolgersi delle bollicine gazzose abbastanza abbondanti; osservata attraverso uno spessore di mezzo metro si mostra limpida e leggerissimamente giallognola.

Il residuo dell'evaporazione aveva pure una reazione fortemente alcalina anche se l' evaporazione non si spingeva sino a siccità completa.

L'analisi qualitativa dell'acqua e del residuo venne eseguita con i soliti metodi ben noti e si ebbero i risultati seguenti; s' intende che espongo qui sotto solo le reazioni riuscite affermative.

Silice, discreta quantità.

Acido titanico, tracce.

Ammoniaca, tracce.

Sodio, quantità discretamente abbondante.

Potassio, piccola quantità.

Litio, reazione allo spettroscopio appena sensibile sopra il residuo di diversi litri.

Calce, quantità abbondante.

Magnesia, quantità notevole.

Stronzio, quantità piccola.

Bario, piccolissima quantità.

(1) Nasini e Anderlini, " Analisi della sorgente di Montirone in Abano ", Gazzetta chimica, 1894.

Ferro, piccola quantità.

Cloro, piccola quantità.

Jodio, piccolissima quantità.

Acido solforico, quantità discreta.

Idrogeno solforato, quantità notevole solo in soluzione nell'acqua.

Acido carbonico, quantità grande.

Sostanze organiche, dal leggero imbrunimento del residuo.

Oltre a ciò si rinvennero tracce esilissime di rame, di arsenico, di acido solforico e di allumina.

Al fondo del piccolo serbatojo della stanza terrana, al quale più sopra ho accennato, si trova una fanghiglia minutissima con aspetto come d'argilla di color bruno, questo fango contiene molto acido carbonico, solforico, piccole quantità di idrogeno solforato, silice, calce, ferro, stronziana, allumina, piccola quantità di sodio e discreta quantità di sostanze organiche.

Questo fango è poco diverso della roccia schistosa nera dalla quale sgorga; solo che nella roccia è molto più abbondante la quantità di silice, ferro, di sostanze organiche.

Così pure non tanto rare sono le piriti di ferro che si osservano nella massa dello schisto sotto forma di minutissimi cristalli giallo dorati a riflessi metallici. Una particolarità notevole di questa roccia è la sua fusibilità alla fiamma del cannello, indizio della probabile formazione di un silicato alcalino terroso del tipo del vetro.

Analisi quantitativa.

Non descriverò dettagliatamente i metodi usati nelle analisi perchè ormai noti, dirò solo che ho seguito le opere classiche di Fresenius ([1]), Bunsen ([2]), Classen ([3]). La quantità di acqua fu proporzionata alla quantità di sostanza che si voleva dosare; così per esempio si impiegarono 30 litri di acqua per la determinazione del litio, dell'jodio, del bario, dell'acido titanico, mentre si impiegarono due soli litri quando si volle determinare la calce e la ma-

([1]) " Traité d'analyse Chimique traduit " par L. Gautier, Paris, 1891.

([2]) " Analyse der Aschen und Mineralwasser ". Heidelberg 1887.

([3]) " Handbuch der analytischen Chemie ". Stuttgart 1891.

gnesia ecc. ecc. Ho fatto pure la determinazione dei gas disciolti sopra acqua raccolta in apparecchi ermeticamente chiusi alla fonte ed alcuni anche saldati alla lampada.

Peso specifico.

Il peso specifico venne determinato col mezzo di grandi picnometri di circa 250 cc. di capacità; esso fu poi calcolato rispetto all'acqua a 4⁰ e le pesate ridotte al vuoto.

Residuo fisso.

La determinazione del residuo fisso venne fatta con tutte le cautele consigliate a 110⁰ e a 180⁰.

Anche in quest'acqua, come è stato da altri osservato ([1]), è difficile ottenere costanza di peso nel residuo in causa della totale o parziale scomposizione delle sostanze organiche, della scomposizione dei carbonati per parte della silice ecc. I numeri esposti sono la media di una serie di sei determinazioni abbastanza concordanti eseguite tanto con l'acqua raccolta il 4 marzo quanto con quella raccolta il 23 aprile.

Silice, acido titanico e solfato di bario.

La silice fu determinata col solito metodo di svaporamento in capsula di platino con acido cloridrico, ripetute volte, venne poi evaporata con acido fluoridrico e solforico; il residuo rimasto dava insieme l'acido titanico e il solfato di bario.

Sopra un resido di 30 litri così avuto ho potuto poi, fondendo con bisolfato potassico, separare il solfato di bario e per differenza avere l'acido titanico.

Ferro e allumina.

Il ferro venne determinato allo stato di sesquiossido separato dall'allumina. Quest'ultima era costituita solo da piccolissime tracce non determinabili.

([1]) Nasini e Anderlini, " Analisi della sorgente di Montirone in Abano ". Gazzetta chimica 1894.

Calcio, stronzio e magnesio.

Il calcio venne determinato allo stato di ossalato; lo stronzio allo stato di solfato e il magnesio di pirofosfato.

Sodio e potassio.

Il sodio e il potassio vennero determinati allo stato di cloruri e il potassio allo di cloroplatinato, una volta sopra 6 litri, un'altra sopra quattro litri.

Litio.

Il litio venne determinato sopra il residuo di 30 litri, ma la sua piccola quantità mi obbligò a ricorrere al processo spettroscopico di Föhr [1], dopo averlo accumulato con numerossimi lavaggi del residuo con alcool ed etere; questo metodo è ritenuto da alcuni autori assai esatto [2].

Ammoniaca.

L'ammoniaca venne determinata distillando una quantità nota di acqua e titolando il distillato con una soluzione acida di titolo noto, e anche col metodo colorimetrico del Trommsdorf col reattivo di Nessler; con risultati coincidenti.

Cloro e jodio.

Vennero determinati insieme allo stato di sali argentici: separatamente, sopra il residuo di 30 litri, ho fatto la determinazione deil'jodio separandolo allo stato di joduro per estrazione con alcool, scomponendo l'joduro con acido nitroso, estraendo l'jodio con solfuro di carbonio e titolando, dopo accurato lavaggio, la soluzione solfocarbonica con soluzione centinormale di iposolfito di sodio.

(1) Chemiker Zoitung IX, pag. 1013, anno 1887.

(2) Nasini e Anderlini, loco citato.

Anidride solforica.

Per lo speciale interesse che avevano in quest'acqua i composti solforati la determinazione dell'anidride solforica venne fatta allo stato di solfato di bario, tanto sopra l' acqua direttamente, come sopra l'acqua dopo avervi spostato l' idrogeno solforato con una corrente di idrogeno, come anche sopra l'acqua ossidata con cloro. Lo scopo di queste diverse determinazioni era quello di vedere se oltre all'idrogeno solforato e ai solfati esistevano in soluzione dei solfuri alcalini degli iposolfiti, solfiti, ecc. Il risultato fu completamente negativo anche quantitativamente, come avevo già potuto constatare qualitativamente.

Nel solo caso di presenza dell' idrogeno solforato nell' acqua e di ossidazione per mezzo del cloro, si rinvenne un aumento nell'anidride solforica corrispondente all'ossidazione dell'idrogeno solforato preesistente.

Anidride carbonica.

Fu dosato l' acido carbonico totale raccogliendo alla sorgente l'acqua in bottiglie pesate contenenti una quantità, pure pesata, di cloruro e di idrato di calce esente di acido carbonico. Separatamente poi fu determinato l'acido carbonico combinato, che risultò il 33 $^0/_0$ del residuo totale, quello semicombinato e quello libero.

Idrogeno solforato.

L'idrogeno solforato, come ho detto prima, varia un poco a secondo dell'aumento nella velocità di efflusso e per altre cause non ben definite. Le determinazioni sono state eseguite alla fonte, tanto per mezzo di una soluzione centinormale di jodio, come raccogliendo l' acqua in bottiglie precedentemente pesate contenenti soluzione di arsenito di potassio secondo quanto consiglia Fresenius e anche cloruro di cadmio, come consiglia in Classen. In questi ultimi metodi si determinava poscia il solfuro di arsenico e di cadmio formatosi. I numeri esposti sono la media delle determinazioni fatte sopra l'acqua raccolta il 4 marzo nella quale l' idrogeno solforato si mostrò più abbondante, fra le tre raccolte fatte. È probabile

però che nell'estate, riducendosi la velocità di efflusso ai litri 72 all'ora, anche la quantità di idrogeno solforato venga aumentata e il valore sia maggiore di quello da me trovato nel marzo.

Sostanze organiche.

Le sostanze organiche vennero determinate sopra l'acqua privata di idrogeno solforato con corrente di idrogeno, e a mezzo di una soluzione centinormale di permanganato, dopo avervi sottratto i sali ferrosi. Il calcolo venne fatto, sia in ossigeno occorrente alla ossidazione di dette sostanze, sia secondo i dati di Wood e Kubel secondo i quali grammi 0,0015825 di sostanze organiche corrispondono a 1 cc. soluzione centinormale di permanganato. Il reattivo di Hager non diede alcuna reazione di sostanze collogene. La quantità apprezzabile di sostanze organiche è da attribuirsi agli schisti bituminosi neri dalla quale l'acqua sgorga e non ad inquinazioni perchè la piccolissima quantità di ammoniaca, l'assenza di acido nitroso e fosforico e l'analisi bacteriologica stessa le escludono completamente.

Altri gas disciolti.

In palloni della capacità di circa due litri l'acqua venne chiusa alla fonte con tappi di gomma a perfetta tenuta ed estratti poscia i gas disciolti per mezzo della pompa a mercurio. I gas così raccolti vennero esaminati e determinati con il metodo e con gli apparecchi Hempel, Winkler. Oltre all'acido carbonico e all'idrogeno solforato non si rinvenne che azoto. Assenza completa di ossigeno e di idrocarburi gassosi.

Ecco ora i risultati delle determinazioni eseguite. Ho espresso i metalli in ossidi metallici, gli acidi in anidridi ad eccezione del cloro e jodio che ho considerato come residuo degli idracidi corrispondenti. Ho seguito questo sistema invece di darli in joni come sarebbe scientificamente più esatto, per seguire l'uso generalmente adottato.

I valori esposti rappresentano il peso in grammi per un residuo lasciato da 10 chilogrammi di acqua alla fonte.

Peso specifico a $9^0,5$—$d_4^{9^0,5}$ = 1,00026.

Residuo fisso a 110^0 = 4,3838.

Residuo fisso a 180^0 = 4,2958.

Anidride carbonica totale = 3,5820.

Anidride carbonica libera e semicombinata = 2,1644.

Idrogeno solforato = 0,060113 pari a cc. 39,5 a 0^0,760.

Azoto disciolto = cc. 118,6 a 0^0,760.

Ossigeno occorrente per ossidare le sostanze organiche gr. 0,0160.

Tracce esilissime di rame, arsenico, acido fosforico e allumina.

Costituenti del residuo.

in grammi per il residuo di diecimilagrammi di acqua

SiO_2 — silice	0,1144
TiO_2 — acido titanico	0,0001
BaO — ossido di bario	0,0023
SrO — ossido di stronzio	0,0398
CaO — ossido di calcio	0,9679
MgO — ossido di magnesio	0,5318
Na_2O — ossido di sodio	0,4611
K_2O — ossido di potassio	0,0623
Li_2O — ossido di litio	0,0002
NH_4 — ammonio	0,0001
Cl — cloro	0,0170
J — jodio	0,0004
SO_3 — anidride solforica	0,4813
Fe_2O_3 — ossido ferrico	0,0015
CO_2 — anidride carbonica	1,4176
Sostanze organiche	0,3117
	4,4095

Residuo trovato a 110^0 = 4,3838
180^0 = 4,2958

Le attuali teorie scientifiche considerano le soluzioni di più sali non come un semplice miscuglio di sali nell' acqua, ma tengono conto dell' azione speciale dell' acqua sopra i sali stessi. Questa

azione si ammette che consista in una disaggregazione più profonda delle particelle saline ultime in modo che nella soluzione, specialmente se diluita, come nel caso attuale si devono considerare esistenti questi prodotti di scissione delle molecole carichi di elettricità rispettivamente eguale è contraria, detti joni. Così per esempio se supponiamo un caso limitato a due sali soltanto, cloruro di sodio e solfato di magnesio, in soluzione diluita si avranno quasi esclusivamente i quattro pezzi nei quali si possono dividere le due molecole cioè clorojone, sodiojone, solforione e magneeiojone. Siccome poi la quantità di sale che viene così dissociato dipende, oltre che dalla natura del sale, dalla quantità di acqua nel quale è sciolto ed è influenzata dagli altri joni che possono contemporaneamente essere presenti, così è evidentemente illusorio ogni raggruppamento dei risultati analitici in modo da rappresentare i sali che possono essere disciolti in un'acqua; tutto al più si potrebbe fare qualche riserva per l'acido carbonico. Meglio sarebbe secondo Küster piuttosto porre il problema: per soluzione di quali sali si può ottenere la soluzione analizzata; da quanto sopra ho scritto è evidente che le risposte potrebbero essere diverse. Tuttavia, poichè l'uso ha consacrato un certo sistema di raggruppamento, così io pure lo darò qui sotto seguendo i consigli di Fresenius, tenendo conto nel calcolo dell'alcalinilità del residuo solubile in acqua per calcolare i carbonati alcalini; e del fatto che dopo prolungata ebollizione non esiste quasi affatto calce in soluzione, s'intende, operando in modo che il volume di acqua non vari cioè aggiungendo acqua distillata man mano che evapora.

Sostanze disciolte in dieci chilogrammi di acqua espresse in grammi.

ClLi — cloruro di litio	0,0003
$CiNH_4$ — cloruro di ammonio	0,0004
ClNa — cloruro di sodio	0,0216
JNa — joduro di sodio	0,0005
SO_4Ba — solfato di bario	0,0035
SO_4Sr — solfato di stronzio	0,0707
SO_4K_2 — solfato di potassio	0,1153
SO_4Na_2 — solfato di sodio	0,7031

$C_2O_6H_2Na_2$ — bicarbonato di sodio	0,3864
$C_2O_6H_2Ca$ — bicarbonato di calcio	2,8000
$C_2O_6H_2Mg$ — bicarbonato di magnesio	1,9237
COH_2Fe — bicarbonato ferroso	0,0033
SiO_2 — silice	0,1144
TiO_2 — acido titanico	0,0001
CO_2 — anidride carbonica libera	0,7468
H_2S — idrogeno solforato	0,0601
Azoto libero disciolto	0,1488
Sostanze organiche	0,3117

Tracce esilissime di rame, arsenico, acido fosforico e allumina. Nel residuo corrispondòno a

CO_3Na_2 — carbonato sodico	0,2438
CO_3Ca — carbonato di calcio	1,7284
CO_3Mg - carbonato di magnesio	1,1068
Fe_2O_3 — ossido ferrico	0,0015

CO_2 — anidride carbonica	in cc.	378,8 a 0° e 760 mm.
H_2S – idrogeno solforato	in cc.	39,5 a 0° e 760 mm.
Azoto disciolto	in cc.	118,6 a 0° e 760 mm.

Temperatura 9°,5 — Peso specifico $d_4^{9°,5} = 1,00026$.

Di quest' acqua esiste un'analisi del P. Ferrario datata dal 1840 e alcuni saggi analitici del dottor Zenoni.

La prima è una vecchia analisi dalla quale non mi fu possibile di trovare l' originale. I numeri che si trovano nel trattato del Garelli ([1]), sopra il manuale dello Scbivardi ([2]) e sopra un opuscolo del dottor Barbieri ([3]) che tratta specialmente di queste acque non danno i risultati immediati dell' analisi nè il residuo fisso direttamente ottenuto. Se si dovesse calcolarlo dalla somma dei costituenti esposti questo residuo sarebbe molto più elevato di quello che io ho trovato. Inoltre in questa analisi il Ferrario non aveva

([1]) " Dello acque minerali d'Italia e delle loro applicazioni terapeutiche di Giovanni Garelli „. Torino, 1864, Tipografia Franco.

([2]) " Guida alle acque e ai bagni d'Italia „, Plinio Schivardi, 1885 Milano, Dumolard.

([3]) " Dell'acqua minerale solfurea di S. Omobono „. Brescia, 1883, Tipografia Appolloni.

trovato diversi elementi che, pur essendo in piccola quantità, hanno grande importanza quali elementi mineralizzatori, come l' jodio, il litio, il ferro, lo stronzio, il bario ecc. Nè di questo si può ragionevolmente fargli addebito se si pensa che, mentre è pur vero che l'jodio era conosciuto dal 1811 e il litio dal 1817, però solamente molto più tardi si conobbero i metodi analitici e si incominciarono ad applicarli per scoprirli in piccola quantità; basterà rammentare che uno dei più importanti ausiliari nelle ricerche analitiche di piccolissime qualità di sostanza, lo spettroscopio, non fu scoperto ed applicato che nel 1859 dal Bunsen e dal Kirkoff vale a dire 19 anni dopo che il Ferrario aveva compiuta l'analisi.

Quanto alle ricerche analitiche, come l' autore stesso modestamente le intitola, fatte dal dottor E. Zenoni si accordano un po' più con i risultati miei, che non quelle del P. Ferrario; ma poichè l'autore stesso dichiara di non aver operato che sopra due soli litri di acqua speditagli in laboratorio, non è qui il caso di istituire confronti nè di cavare conclusioni.

Gli idrologi sono molto discordi sulla classificazione delle acque minerali dai loro componenti, però, per la quantità di idrogeno solforato che contiene l' acqua di S. Omobono è senza dubbio da ascriversi alle acque solforate o solforoso fredde. Dopo i risultati dell'analisi da me esposti si potrà discutere se sia da mettersi fra le solforate sodiche, fra le solforate calcari o fra le solforate alcaline ecc. tutte sottoclassi nelle quali potrebbe stare a seconda del punto di vista dal quale si considera e delia classificazione che si vuole adottare.

Fra le acque solforose fredde quelle che per la quantità di idrogeno solforato si avvicinano all' acqua di S. Omobono sarebbero alcune sorgenti della Porretta come per esempio la sorgente Puzzola-Porretta vecchia ecc., le sorgenti di Arta in Carnia, di S. Genesio sul torinese, di Riolo su quel di Bologna.

L'acqua di S. Omobono però, oltre che per l' idrogeno solforato che contiene, si raccomanda per la rilevante proporzione di bicarbonati di calcio, di magnesio e di sodio; non è da dimenticare che vi si trovano anche elementi mineralizzatori importantissimi quali il litio, l'jodio, il ferro in quantità piccolissima sì, ma non trascurabile per utili applicazioni terapeutiche.

Analisi bacteriologica.

Ho creduto necessario di procedere all'analisi bacteriologica per escludere anche il più lontano sospetto che quel po' di sostanze organiche rinvenute avesse un'origine animale e potesse far credere alla possibilità di un inquinamento.

Il campione di acqua per l'analisi di bacteriologica venne da me prelevato il 4 marzo 1897; servendomi di una boccetta di vetro a tappo smerigliato e della capacità di 100 cc., che prima di essere sottoposta alla sterilizzazione, al calor secco di 160^0 per un'ora, fu avvolta in uno strato di cotone, allo scopo di proteggerne la superficie esterna e l'orlo da ogni inquinamento. L'operazione del riempimento della boccetta e della preparazione delle piastre di gelatina procedette nel seguente modo.

Tolto il cotone al momento della prova e per eccesso di precauzione passato rapidamente su di una fiamma ad alcool l'orlo della bottiglia, ricevetti direttamente l'acqua del rubinetto riempendola circa a metà.

Appena raccolto il campione ne versai direttamente, servendomi di una pipetta graduata sterile, un centimetro cubo per parte in due capsule di Peter pure sterili; aggiunsi tosto in ognuua 10 cc. di gelatina al 10 $^0/_0$ fluidicata a 30^0 circa, agitando poscia dolcemente la massa allo scopo di avere un miscuglio uniforme. Le due capsule vennero tenute alla temperatura ambiente; 15^0 circa al riparo della luce per 10 giorni, dopo i quali si procedette allo esame bacteriologico.

Il materiale bacteriologico sterile mi venne gentilmente fornito dall'Istituto di Igiene di questa R. Università, al cui direttore prof. Serafini, rendo qui i dovuti ringraziamenti. L'analisi bacteriologica poi delle piastre da me preparate venne pure eseguita nell'istesso istituto d'Igiene da quel distinto igienista che è il dottor Ettore Cappelletti aiuto nell'istituto stesso, al quale pure sono lieto di porgere i miei sentiti ringraziamenti.

Ecco quanto il dottor Cappelletti mi comunica:

Piastra N, 1.

Una colonia di baccillus fluorescens liquefacens.

Una colonia di tamnidium elegans (mucorineo).

Piastra N. 2.

Una colonia di bacillo bianco dell'acqua.
Una colonia di mucor mucedo.

Giudizio igienico.

Sia per l'esiguo numero di microorganismi sviluppati, come per la natura saprofitica degli stessi si deve ascrivere sotto il riguardo bacteriologico quest'acqua fra le *purissime.*

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università Maggio 1897.

Azione del cloro sui chinoni e le chinonossime;

nota di RICCARDO OLIVERI-TORTORICI.

(Giunta il 19 ottobre 1897).

In genere le chinonossime per la presenza in esse del nucleo chinonico, dovrebbero fornire con gli alogeni dei prodotti di addizione; ciò per analogia coi chinoni stessi che difatti addizionano cloro e bromo com'è stato dimostrato da Clark [1] per il chinone ordinario ed il toluchinone, da Peratoner e Genco [2] per il monoclorochinone, che fornisce un bicloruro, e finalmente da Zincke e Schmidt [3] per i due naftochinoni α e β. Il Bridge [4], nel suo lavoro sugli eteri delle chinonossime (nitrosofenoli) descrive un bicloruro e un bibromuro di metilchinonossima, e i corrispondenti prodotti di addizione della benzoilchinonossima: nella letteratura chimica però non ho riscontrato altri esempii di cloruri o bromuri di nitrosofenoli liberi o eterificati che sieno. La preparazione di essi mi parve dunque meritasse un certo interesse, come quella che avrebbe direttamente dimostrato il comportamento chinonico di questi nitro-

(1) Clark, Americ. Journ. **14**, 556.
(2) Zincke e Schmidt, Berichte **27**, 2756.
(3) Peratoner e Genco, Gazz. chim. XXIV, II, 20.
(4) Bridge, Annalen **277**, 86.

socorpi; ebbi però a constatare che all' infuori del nitrosofenolo, e dei suoi derivati monosostituiti, nitroso-o-cresolo, nitroso-m-cresolo, cui il cloro può addizionarsi, i termini superiori, nitrosotimolo, nitrosocarvacrolo ecc. non forniscono i prodotti di addizione cercati, pur operando a temperatura molto bassa; già a —15° il cloro reagisce con essi ma sostituendo idrogeno.

Ciò del resto poteva prevedersi: Dal comportamento dei chinoni rispetto agli alogeni risulta infatti, che laddove il chinone ordinario è capace di fornire un bicloruro e un bibromuro, e poi per ulteriore azione di cloro o bromo, un tetracloruro o un tetrabromuro, il toluchinone invece, e il monoclorochinone non addizionano che due atomi di alogeno solamente. Se dunque la presenza di un gruppo sostituente ha già influenza sulla stabilità del nucleo chinonico, si può prevedere per la presenza in esso di due gruppi sostituenti la difficoltà di scinderne successivamente i doppi legami, di trasformare, cioè, il nucleo chinonico nell'esametilenico. In altri termini, se il nitrosocresolo, come il corrispondente chinone, non fornisce che un bicloruro, non sarà strano che i nitrosoderivati di fenoli polisostituiti non forniscano affatto prodotti di addizione. Importava piuttosto constatare, se i chinoni bisostituiti si comportassero o no come le ossime corrispondenti; all' uopo feci delle esperienze di confronto impiegando il timochinone, e i tre diclorochinoni orto, para e meta. Di questi corpi nessuno fornì prodotti di addizione, essi o rimasero inalterati per azione di cloro a freddo, o questo agì per sostituzione fornendo dei cloroderivati.

Nella presente memoria esporrò brevemente i risultati ottenuti sottoponendo all'azione del cloro i composti seguenti:

1°	Nitroso-ortocresolo	$CH_3 . C_6H_3(NO) . OH$
2°	Nitroso-metacresolo	$OH . C_6H_3(NO) . CH_3$
3°	Nitrosotimolo	$CH_3 . C_6H_2(NO)C_3H_7 . OH$
4°	Nitrosocarvacrolo	$C_3H_7 . C_6H_2(NO)C H_3 . OH$
5°	Timochinone	$C_3H_7 . C_6H_2O_2CH_3$
6°	Ortodiclorochinone	$C_6H_2Cl_2O_2$ $(Cl : Cl = 1 : 2)$
7°	Metadiclorochinone	„ $(Cl : Cl = 1 : 3)$
8°	Paradiclorochinone	„ $(Cl : Cl = 1 : 4)$

Noto subito come dall'ortodiclorochinone, data la vicinanza dei

due Cl sostituenti, m' aspettavo la formazione di un bicloruro per rottura del doppio legame fra i due carboni che non portano cloro; anche in questo caso però il risultato dell' esperiena fu negativo, e il prodotto o rimase inalterato per azione di cloro, o variando le condizioni di esperimento fornì cloranile come sarà detto più avanti.

Quanto al nitrosoderivato del fenolo ordinario [1] fu anch' esso sottoposto all'azione del cloro. Operai con soluzioni eterea, acetica o cloroformica del composto, e in ogni caso mantenni bassa la temperatura. In soluzione eterea il prodotto si resinificò costantemente; dal comportamento invece della soluzione acetica si può arguire la formazione di un prodotto di addizione solubile, ma che si decompone facilmente con eliminazione di acido cloridrico. Il cloro infatti veniva assorbito senza notevole sviluppo di gas acido, e la soluzione bruna si decolorava gradatamente; però svaporato il solvente non si ottenne che una massa bruna resinosa, e versando invece la soluzione stessa satura di cloro in molta acqua a 0°, si depositò una sostanza fioccosa di color giallo rossastro, alterabile all' aria, solubilissima nei diversi solventi organici, e che non si potè in nessun modo purificare per l'analisi. L'esperienza fu allora ripetuta impiegando bromo invece di cloro, ma il risultato fu perfettamente identico al primo. Porzione però del precipitato (sostanza bromurata) lasciata a sè molto tempo in ambiente asciutto, mostrò una spiccata tendenza a sublimare; in seno infatti alla massa bruniccia formaronsi dei cristalli aghiformi, di color giallo e fusibili a 70°. Feci allora dei tentativi per agevolarne la sublimazione, lasciando cioè la sostanza nel vuoto, o riscaldandola in corrente di anidride carbonica. Ma a temperatura ordinaria essa rimase immutata, riscaldando appena fuse in una massa bruna vischiosa. I oochi cristalli raccolti (p. f. 70°) contenevano bromo e fornivano la nitroso reazinne del Liebermann. Non è dunque improbabile che in so-

[1] Il nitrosofenolo fu preparato col metodo descritto da Bridge (Annalen 777, 86), per azione cioè di nitrito sodico ed acido solforico sul fenolo in soluzione alcalina. Trovai però più opportuno adoperare maggiore quantità di solvente; poi, non appena depositatosi, il prodotto veniva rapidamente raccolto per filtrazione alla pompa, lavato, e quindi asciuttato sopra H_2SO_4. Così lo si ottiene abbastanza puro, e non è necessario ricorrere al processo di cristallizzazione dall'etere, indicato da Bridge, e che a me non diede mai risultato soddisfacente.

luziono acetica si formi un bicloruro o bibromuro dell' isonitroso-composto, da cui per azione di acqua si elimini acido cloridrico o bromidrico e si pervenga a un monoderivato alogenico del nitrosofenolo.

Anche la soluzione cloroformica non condusse a migliori risultati: solo riuscii ad isolare dei cristallini incolori, solubili nei diversi solventi organici, e fusibili a 160–161°; i quali con molta probabilità costituiscono il prodotto di addizione cercato. Si sciolgono difatti in alcool acquoso, e la soluzione acquista un color giallo canario; dello svaporamento di essa poi si ottengono piccole quantità di un corpo giallo clorurato, e che ha i caratteri di un chinone. In quattro successive operazioni, non riuscii però ad averne quantità sufficienti per analisi.

Bicloruro di β-toluchinonossima dei nitroso-o-cresolo e cloro.

Ho preparato il nitroso-o-cresolo per azione di nitrito sodico ed acido solforico sul sale sodico del fenolo. A gr.ⁱ 10 di ortocresolo sciolti in 5 gr. di NaOH (soluzione acquosa) si aggiunge una soluzione di gr. 7 di nitrito sodico in 200 cc. di acqua, e al liquido fortemente raffreddato con dei pezzi di ghiaccio si aggiungono a poco a poco gr. 10 di H_2SO_4 diluito con 200 cc. di acqua. La massa liquida fortemente agitata si colora in bruno, e dopo un erto tempo si depositano dei cristalli rossastri che sono del nitrosocomposto cercato. Si forma nello stesso tempo un olio bruno alleggiante che conviene eliminare con un cucchiaio prima che si app:enda in massa resinosa. Il prodotto raccolto su filtro ed asciutato fu reso discretamente puro per due successive cristallizzazioni all'acqua bollente; fondeva con decomposizione a 134–136°.

Gr. 5 di prodotto sciolti in 200 cc. di cloroformio vennero sotoposti a una corrente di cloro secco per la durata di circa un'ora. l pallone contenente la soluzione del nitrosofenolo era immerso n un miscuglio di sale e neve e veniva continuamente agitato. Durante l' operazione il colore rosso del liquido passò al giallo hiaro, e non si notò che un leggero sviluppo di acido cloridrico; nalmente quando il cloro non veniva più assorbito, ne scacciai 'eccesso sottoponendo la soluzione cloroformica ad una rapida corente di anidride carbonica, poi versai tutto in capsula di porcel-

lana e lasciai a svaporare spontaneamente. Il residuo dello svaporamento era costituito da una massa cristallina rossastra mista a notevole quantità di resina: questa fu eliminata versandovi sopra poche gocce di cloroformio e decantando ripetute volte: raccolta quindi la massa cristallina la si purificò per successive cristallizzazioni dal cloroformio in cui è abbastanza solubile. Gli altri solventi organici non si prestano, solo dà discreti risultati un miscuglio di solfuro di carbonio con poco etere; i cristalli però ottenuti da questo solvente erano opachi.

All'analisi:

I. gr. 0,2470 di sostanza fornirono gr. 0,3668 di CO_2 e gr. 0,0832 di H_2O.

II. gr. 0,3003 di sostanza arroventati con calce fornirono gr. 0,4121 di AgCl più gr. 0,0093 di argento.

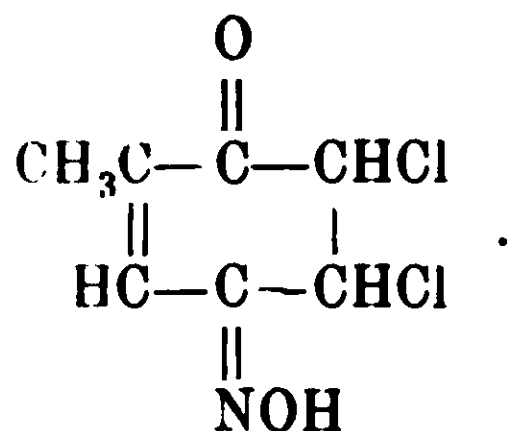
III. gr. 0,2528 del prodotto fornirono cc. 17,1 di azoto alla temperatura di 24° e alla pressione di 761 mm.

IV. gr. 0,2882 del prodotto fornirono cc. 18,2 di azoto alla temperatura di 24° e alla pressione di 760 mm.

Su 100 parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C_7H_7NO_2Cl_2$
Carbonio	40,42	—	—	—	40,38
Idrogeno	3,72	—	—	—	3,36
Cloro	—	33,94	—	—	34,13
Azoto	—	—	7,54	7,13	6,73

Trattasi dunque di un bicloruro di nitroso-o-cresolo al quale per analogia col bicloruro di toluchinone compete la formola:

```
        O
        ||
CH3C— C—CHCl
   ||      |
  HC—C—CHCl
        ||
       NOH
```

Si presenta in cristalli prismatici, incolori, fusibili a 153-154° con forte decomposizione, è solubile in etere, cloroformio, benzolo,

alcool assoluto, poco solubile nel solfuro di carbonio; per azione di alcool acquoso si decompone con eliminazione di acido cloridrico fornendo un monocloronitroso-o-cresolo.

Bicloruro di β-toluchinonossima ed alcool acquoso — È noto come per trattamento con alcool acquoso i cloruri dei chinoni [1] eliminano acido cloridrico e forniscono i cloroderivati dei chinoni stessi; similmente il Bridge [2] trattando con alcool acquoso il bicloruro e il bibromuro della metilchinonossima e della benzoilchinonossima perviene ai corrispondenti derivati monoalogenici dei due eteri cennati.

Per dimostrare dunque che si tratti di un vero prodotto di addizione, ho sottoposto il bicloruro del nitroso-o-cresolo all'azione dell'alcool acquoso: si sarebbe così eliminato acido cloridrico, e ricavato un miscuglio, forse, dei due monocloronitroso-o-cresoli possibili. All'uopo gr. 2 di bicloruro vennero riscaldati in un palloncino con circa 50 cc. di alcool al 50 $^0/_0$.

L'andamento della reazione è questo: Il bicloruro nei primi momenti passa in soluzione e dà a questa una colorazione giallo canario, dopo un po' di tempo comincia a depositarsi sotto forma di scagliette lucenti una sostanza gialla che è appunto il cloroderivato del nitrosocresolo. Raccolto su filtro il prodotto vien purificato per cristallizzazione dall'alcool: nel liquido filtrato il nitrato di argento produce un abbondante precipitato di cloruro.

All'analisi:

I. gr. 0,2168 di sostanza fornirono gr. 0,1690 di AgCl più gr. 0,0066 di argento metallico.

II. gr. 0,1328 di sostanza fornirono cc. 10,2 di azoto alla temperatura di 27,5 e alla pressione di 764,8 mm.

Sopra 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_7H_6NO_2Cl$
	I.	I.	
Cloro	20,28	—	20,69
Azoto	—	8,51	8,16

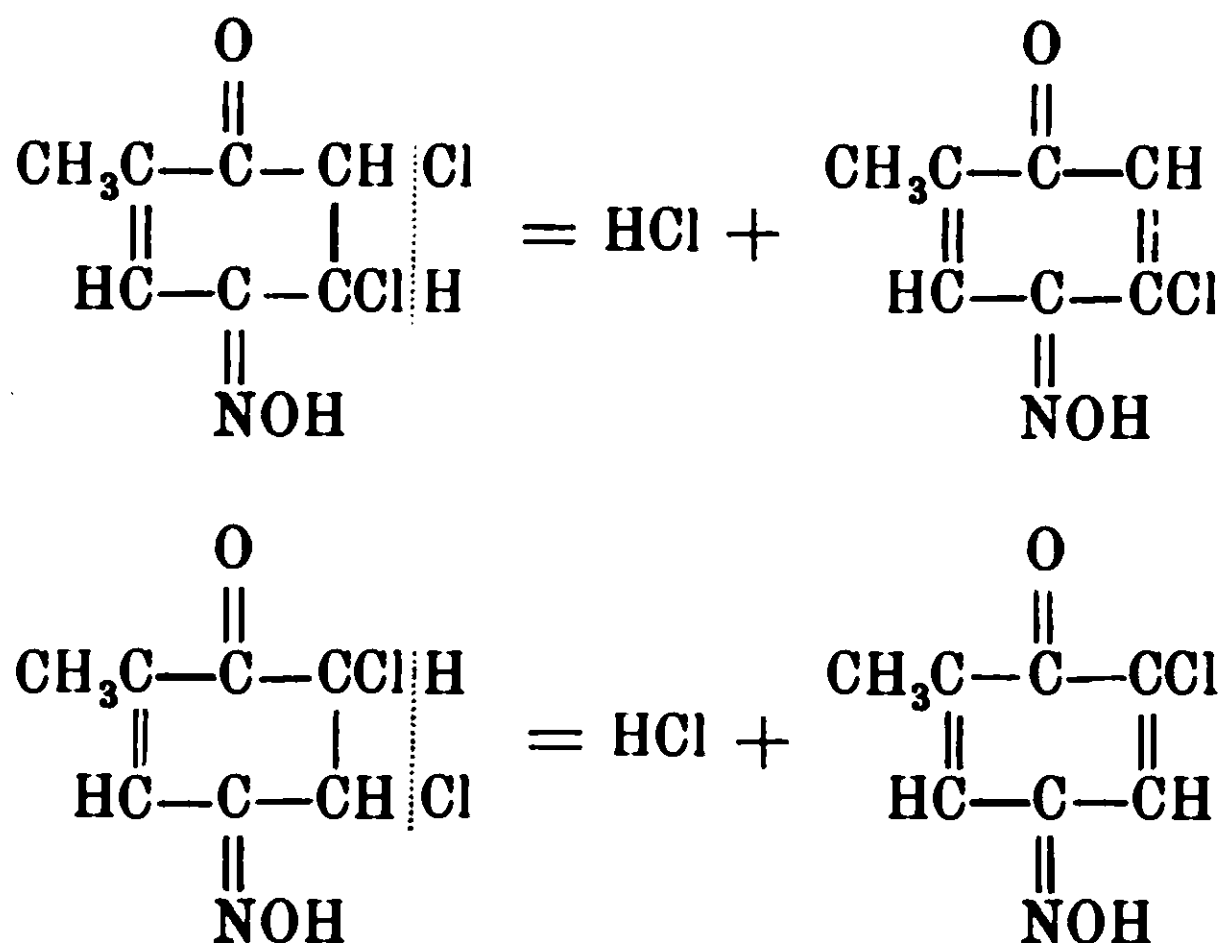
Si ha dunque un monocloronitrosocresolo in cui però l'alogeno

(1) Clark, loco citato.
(2) Bridge, loco citato.

può avore due posizioni diverse a seconda del modo con cui si è eliminato l'acido cloridrico; può trovarsi, cioè, o in posizione orto, o in posizione meta rispetto all'isonitrosogruppo.

I due casi possibili sono indicati dallo schema seguente :

$$\begin{array}{ccccc|c} & & O & & & \\ & & \| & & & \\ CH_3C & - & C & - & CH & Cl \\ \| & & | & & & \\ HC & - & C & - & CCl & H \\ & & \| & & & \\ & & NOH & & & \end{array} = HCl + \begin{array}{ccccc} & & O & & \\ & & \| & & \\ CH_3C & - & C & - & CH \\ \| & & & & \| \\ HC & - & C & - & CCl \\ & & \| & & \\ & & NOH & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc|c} & & O & & & \\ & & \| & & & \\ CH_3C & - & C & - & CCl & H \\ \| & & | & & & \\ HC & - & C & - & CH & Cl \\ & & \| & & & \\ & & NOH & & & \end{array} = HCl + \begin{array}{ccccc} & & O & & \\ & & \| & & \\ CH_3C & - & C & - & CCl \\ \| & & & & \| \\ HC & - & C & - & CH \\ & & \| & & \\ & & NOH & & \end{array}$$

Pertanto potrebbe trattarsi di un miscuglio dei due cloroderivati; tenuto conto però del comportamento del prodotto, in ispecie delle sue proprietà fisiche, io credo piuttosto che si tratti di una sostanza unica. Presentasi in cristalli gialli, aghiformi , che fondono nettamente con rapida decomposizione a 158-159^0 ; è facilmente solubile nei diversi solventi organici, ha odore chinonico, fornisce la nitrosoreazione del Liebermann.

Per cristallizzazione frazionata non riuscii a separare delle porzioni con punto di fusione diverso da quello indicato.

Bicloruro di α-toluchinonossima da nitroso-m-cresolo e cloro.

Il nitroso-m-cresolo impiegato fu ottenuto col metodo già descritto pel precedente nitroso-o-cresolo. La reazione procede in modo identico, solo si forma della resina in maggior copia, e il rendimento è scarso. Cristallizza dall'acqua bollente in aghi corti, di color rosso scuro, fonde con decomposizione a 145-147^0. Gr. 5 di nitroso-m-cresolo sciolti in 200 cc. di cloroformio vennero sottoposti all' azione del cloro, operando come pel nitroso-o-cresolo. Dopo un'ora la reazione è compiuta , la soluzione si è man mano

decolorata fino al giallo chiaro, e il cloro non viene più assorbito; eliminatone l'eccesso, la soluzione è messa a svaporare spontaneamente in capsula di porcellana. Dal residuo si elimina la parte resinosa versandovi sopra un po' di cloroformio e decantando, la parte cristallina incolora vien quindi cristallizzata dal cloroformio.

All'analisi :

I. gr. 0,2832 di sostanza fornirono gr. 0,0905 di H_2O e gr. 0,4205 di CO_2.

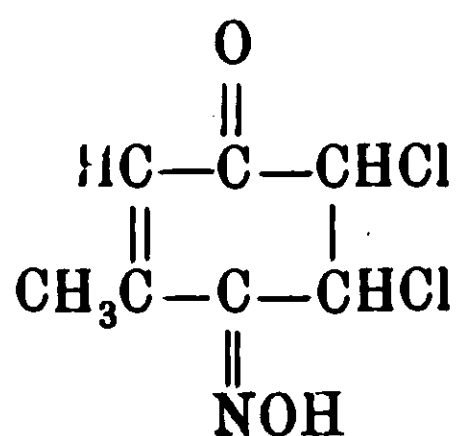
II. gr. 0,1846 di sostanza carbonizzata con ossido di calcio fornirono gr. 0,2390 di AgCl più gr. 0,0106 di argento.

III. gr. 0,1682 di sostanza fornirono cc. 10,5 di azoto alla temperatura di 24° e alla pressione di 766 mm.

Su 100 parti :

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_7H_7NO_2Cl_2$
Idrogeno	3,54	—	—	3,36
Carbonio	40,49	—	—	40,38
Cloro	—	34,30	—	34,13
Azoto	—	—	7,01	6.73

Al nuovo corpo spetta dunque la formola di un bicloruro di toluchinonossima così costituito :

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & O & & \\
 & & \| & & \\
 & HC & -C- & CHCl & \\
 & \| & & | & \\
CH_3 & C & -C- & CHCl & \\
 & & \| & & \\
 & & NOH & &
\end{array}
$$

Lo si ottiene in cristalli prismatici, incolori, solubili nei diversi solventi organici, e fusibili con forte decomposizione a 150-152°; somiglia in tutte le sue proprietà al bicloruro precedentemente descritto.

Bicloruro di α-toluchinonossima ed alcool acquoso. — Gr. 2 del bicloruro ottenuto trattati con alcool al 50 % fornirono, come nel caso precedente, una sostanza gialla che cristallizza dall'alcool in magnifici aghi fusibili con forte decomposizione a 147-148°. Ha

odore leggermente chinonico, fornisce la nitrosoreazione del Liebermann, somiglia in tutte le sue proprietà al prodotto ottenuto dal bicloruro isomero.

All'analisi:

I. gr. 0,2892 di sostanza carbonizzata con CaO fornirono gr. 0,2296 di cloruro di argento, e gr. 0,0061 di argento.

II. gr. 0,2142 di sostanza fornirono cc. 16,6 di azoto alla temperatura di 28°,5 e alla pressione di 760 mm.

Su 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_7H_7NO_2Cl$
	I.	II.	
Cloro	20,33	—	20,69
Azoto	—	8,52	8,16

Anche nel caso presente, potrebbe trattarsi di un miscuglio dei due monocloroderivati possibili pel nitroso-m-cresolo; il comportamento però del prodotto parla in favore dell'unicità di esso, così per cristallizzazione frazionata non potei separarne delle porzioni con punto di fusione diverso. Ammesso che si tratti di un prodotto unico, resta però indecisa la posizione del cloro in esso.

Monocloronitrosotimolo [1].

Gr. 5 di nitrosotimolo (p. f. 154-155°) sciolti nella quantità necessaria di cloroformio furono sottoposti all'azione del cloro secco, alla temperatura di —15° ottenuta con miscuglio di sale e neve. Il liquido giallo si colorò man mano in rosso, tornò quindi a decolorarsi e nello stesso tempo si depositò una sostanza gialla polverosa che per un momento credetti fosse un prodotto di addizione.

[1] Il nitrosotimolo impiagato in questa espeiienza si ottenne col metodo descritto dal Walker per la preparazione del nitresofenolo, per trattamento cioè del fenolo in solozione alcalina con nitrito di amile. Seguendo questo metodo il Mazzara ebbe ottimi risaltati per la preparazione del nitrosocarvacrolo (Gazz. chim. XXI, li, 155); io, pel buon renvimento in nitresotimolo, ho trovato conveniente di operare su piccole quantità di prodotti. Mettevo a reagire gr. 15 di timolo in soluzione alcoolica con gr. 5 di NaOH e gr. 10 di nitrito di amile; del resto pel buon andamento dell'operazione seguivo esattamente le norme indicate dal Mazzara.

Una porzione di esso lavato abbondantemente con cloroformio servì per la determinazione di un punto di fusione del prodotte grezzo; una seconda porzione fu cristallizzata dall'alcool assoluto, una terza dall'alcool acqnoso. Il prodotto grezzo fuse a 159–163°, e i cristalli ottenuti dai due solventi, alcool ed alcool acquoso, fusero con identico comportamento a 162–168°. I solventi non ebbero dunque alcuna azione sul prodotto, rimaneva quindi escluso che si trattasse di un prodotto di addizione.

All'analisi fu caratterizzato per un monocloronitrosotimolo.

I. gr. 0,2598 di sostanza, previo arroventamento con calce, fornirono gr. 0,1637 di AgCl, più gr. 0,0045 di argento.

II. gr. 0,2590 di sostanza fornirono gr. 0,1735 di AgCl più gr. 0,0082 di argento.

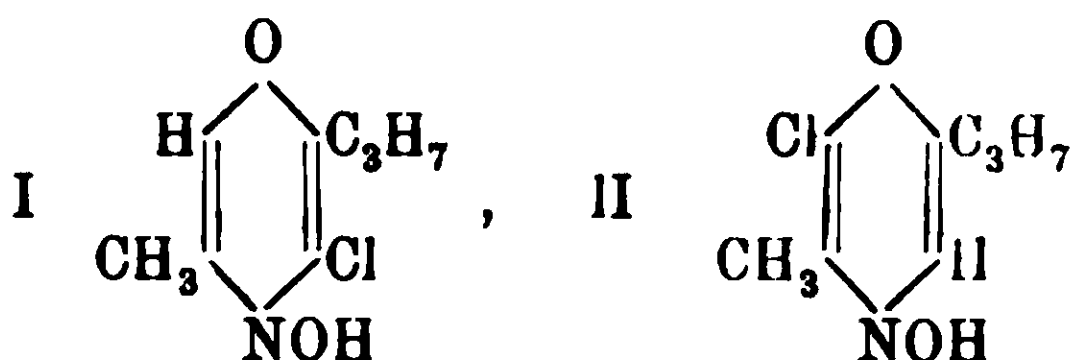
III. gr. 0,2228 di sostanza fornirono cc. 13,3 di azoto alla pressione di 763,5 mm., e alla temperatura di 24°.

Su 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{10}H_{10}O_2NCl$
	I.	II.	III.	
Cloro	16,16	16,67	—	16,62
Azoto	—	—	6,72	6,55

Presentasi in cristalli gialli, laminari, fusibili con decomposizione a 162–163°. È solubile discretamente in alcool, meno solubile in etere e in cloroformio, non è alterabile all'aria, fornisce la nitrosoreazione del Liebermann.

Non ne ho determinata la posizione del cloro nel nucleo (ciò non aveva importanza per lo scopo delle presenti esperienze), resta quindi indeciso se la costituzione del prodotto ottenuto sia conforme alla I o alla II delle formolo dei due monocloronitrosotimolo possibili :

I: O; H, C_3H_7; CH_3, Cl; NOH , II: O; Cl, C_3H_7; CH_3, H; NOH

Monocloronitrosocarvacrolo.

Ho preparato il nitrosocarvacrolo col metodo indicato da Mazzara [1], per azione cioè di nitrito di amile su soluzione alcalina del carvacrolo.

Gr. 5 del prodotto ottenuto (p. f. 153°) furono sottoposti all'azione del cloro con le solite norme (cloro secco, temperatura di —15°). Il cloro agì come sul nitrosotimolo, si formò cioè un precipitato giallo che fu identificato per un monocloronitrosocarvacrolo.

All'analisi :

I. gr. 0,1599 di sostanza fornirono gr. 0,1025 di AgCl più gr. 0,005 di argento metallico.

II. gr. 0,2532 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto a 763 mm. di pressione e a 24°.

Su 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{12}O_2NCl$
	I.	II.	
Cloro	16,84	—	16,62
Azoto	—	6,90	6,55

Il monocloronitrosocarvacrolo è una sostanza gialla che cristallizza dall'alcool in aghi corti, assai leggeri, fusibili a 157-158° con forte decomposizione. Fornisce la reazione dei nitrosocomposti.

Come pel monocloronitrosotimolo, così per questo derivato del carvacrolo sono possibili due diverse formolo a seconda che il cloro sia in posizione orto rispetto al metile, oppure rispetto al propile.

Timochinone e cloro.

Questa, come le esperienze successive sui diclorochinoni, furono eseguite per verificare se la capacità di fornire prodotti di addizione fosse o no comune ai chinoni bisostituiti, la qual cosa era importante a chiarire visto il comportamento dei corrispondenti nitrosofenoli.

[1] Mazzara e Plancher, Gazz. chim. XXI, II, 155.

Gr. 10 di timochinone sciolti in 200 cc. di cloroformio, furono trattati con cloro nelle solite condizioni di esperienza. L'operazione fu protratta a circa 1 $^1/_2$ ora, durante il qual tempo la massa liquida non subì alcun mutamento apparente; il cloro veniva assorbito e contemporaneamente si svolgeva molto acido cloridrico. Sospesa quindi l'operazione e lasciato a svaporare il cloroformio, ottenni come residuo un bell'olio giallo che non si solidificò per raffreddamento con sale e neve. Scacciatane con una rapida corrente di anidride carbonica quel po' di acido cloridrico che vi rimaneva disciolto, tentai di distillarlo a pressione ridotta [1]. Sotto i 100° continuarono a svolgersi dei vapori di acido cloridrico, il liquido distillò inalterato fra i 190-200°. Il risultato analitico qui appresso riportato, dimostra trattarsi di un miscuglio di monocloro e di diclorotimochinone.

Gr. 0,1676 di sostanza fornirono gr. 0,1725 di cloruro di argento più gr. 0,0055 di argento metallico.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato	
		per $C_{10}H_{11}O_2Cl$	17,83
Cloro	26,52		
		per $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$	30,47

Data però l'incertezza del risultato analitico, si potrebbe obbiettare che nel processo di clorurazione, l'acido cloridrico svoltosi abbia potuto ridurre il timochinone nel corrispondente idrochinone clorurato, e che per ulteriore azione di cloro si sia anche formato un dicloroderivato. Questi composti però sono solidi e con punto di fusione abbastanza elevato; il monocloroderivato fonde a 70°. Io tentai la riduzione del prodotto per trattamento con acqua satura di SO_2, ma il liquido tenuto a temperatura ordinaria si colorò man mano in bruno, poi per estrazione con etere non cedè che un po' d'olio resinoso, brunastro.

Tentai anche l'azione del bromo sul prodotto clorurato; si sarebbe probabilmente ottenuto il clorobromotimochinone solido (p.

[1] A pressione ordinaria i derivati alogenici del timochinone distillano con alterazione.

f. 70°) che si poteva separare dal dicloroderivato. Però nei varii tentativi fatti il bromo lasciò sempre inalterato il prodotto.

Ad ogni modo risulta dall'esperienza fatta che il timochinone, come le ossime corrispondenti (nitrosotimolo, nitrosocarvacrolo) non dà un prodotto di addizione col cloro, ma si clorura con eliminazione di acido cloridrico; nè credo si possa pensare a un prodotto di addizione intermedio, giacchè, date le condizioni di esperimento, si sarebbe dovuto isolare. In proposito ripetei l'esperienza nel senso sopraindicato, in luogo però di svaporare il cloroformio a temperatura ordinaria, lo tenni sempre a —15° e vi feci gorgogliare una rapida corrente di aria aspirando alla pompa. Il residuo dello svaporamento fu identico a quello prima ottenuto.

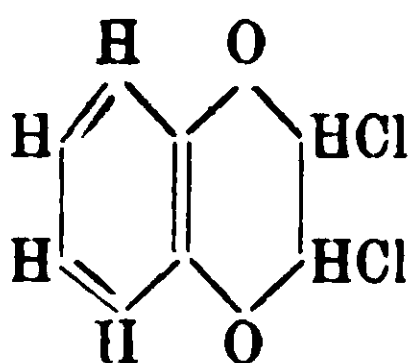
Ortodiclorochinone e cloro.

Questo prodotto è stato ottenuto da Peratoner e Genco [1] per ossidazione del corrispoudente ortodicloroidrochinone con acido solforico e biossido di manganese; l'ortodicloroidrochinone è stato pure preparato dai sullodati autori o per trattamento dell'idrochinone con cloruro di solforile, o per riduzione del bicloruro di benzochinone con SO_2 in soluzione acquosa; dei quali metodi il primo richiede molto tempo, e il secondo è incomodo perchè conduce anche a un prodotto secondario, il monocloroidrochinone, e perchè occorre una grande quantità di etere per estrarre dalla soluzione acquosa il prodotto biclorurato. Ho potuto semplificare tutto ciò per una osservazione fatta già da connati autori, che cioè nella preparazione del paradicloroidrochinone, da monoclorochinone ed acido cloridrico, specie in soluzione eterea accanto al paraderivato formasi costantemente e in discreta quantità dell'ortodicloroidrochinone. I due prodotti si separano benissimo per cristallizzazione frazionata dal benzolo, in cui l'ortoderivato è molto più solubile. Da 10 gr. di monoclorochinone si ottengono, accanto al prodotto principale, da 2 a 3 grammi dell'ortodicloroderivato, fusibile a 144°. Per l'ossidazione nel chinone corrispondente, gr. 4 di prodotto furono trattati con gr. 6 di MnO_2, e gr. 30 di H_2SO_4 diluito e caldo ai-

(1) Gazz. chim. XXIV, II, 20.

stillando subito a vapor d'acqua ottenni; così gr. 2 di ortodiclorochinone puro con punto di fusione a 95-96°.

Da questo composto, data la posizione 1 : 2 degli atomi di cloro sostituenti, non era improbabile la formazione di un bicloruro, per rottura del doppio legame fra i due carbonii che non portano cloro; ciò per analogia col naftochinone, che è pure un derivato ortobisostituito del chinone ordinario, e che dà facilmente un bicloruro:

```
       H   O
   H//\ /\HCl
    |  ||  |
   H\\/ \/HCl
       H   O
```

Ma il risultato dell'esperienza fu negativo: Gr. 2 di ortodiclorochinone, sciolti nella quantità necessaria di cloroformio, furono sottoposti all'azione del cloro per circa un'ora, alla temperatura di —15°. Un po' della soluzione satura di cloro fu quindi lasciata a svaporare spontaneamente a temperatura ordinaria; dalla porzione restante fu scacciato l'eccesso di cloro per mezzo di una corrente di anidride carbonica, quindi si svaporò il cloroformio, riscaldando leggermente a b. m. Il residuo fusibile a 95-98° era ortodiclorochinone inalterato; distillato a vapor d'acqua e messo ad asciuttare sopra acido solforico, fu impiegato per una determinazione di cloro.

Gr. 0,1891 di sostanza fornirono gr. 0,2934 di AgCl e gr. 0,004 di argento metallico.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_2O_2Cl_2$
Cloro	40,32	40,16

Dalla soluzione cloroformica satura di cloro e lasciata a svaporare spontaneamente, si ebbe un lento sviluppo di acido cloridrico: Il residuo fu caratterizzato come cloranile, solubile in alcool, insolubile in acqua; sublimava a 148-150°.

Azione del cloro sul meta e sul paradiclorochinone.

Com'era da prevedere questi due corpi rimasero anch'essi inal-

terati per azione di cloro a freddo. L'esperienza fu condotta come nel caso precedente, impiegando gr. 2 del meta, gr. 2 del para-derivato; svaporato il cloroformio previa eliminazione del cloro, ricavai i due prodotti con punto di fusione inalterato. Fondevano il metaderivato a 123-125°, il para a 156-157°.

All'analisi:

I. gr. 0,2202 di m-diclorochinone fornirono gr. 0,3570 di AgCl e gr. 0,0072 di argento.

II. gr. 0,2885 di p-diclorochinone fornirono gr. 0,4667 di AgCl e gr. 0,006 di argento.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_2O_2Cl_2$
I	39,68 (pel metaderivato)	40,16
II	39,62 (pel paraderivato)	

Lasciando a sè e a temperatura ordinaria le soluzioni cloroformiche sature di cloro, si noteva un lento sviluppo di acido cloridrico, e residui dell' evaporazione erano costituiti per la massima parte da cloranile; c'era però ancora del prodotto inalterato.

Da ciò che ho riferito risulta: 1° che il comportamento dei nitrosofenoli rispetto al cloro è identico a quello presentato dai chinoni corrispondenti; 2° che la capacità di fornire prodotti di addizione con gli alogeni, dimostrata pei primi termini della serie, sia chinonica che chinonossimica, non è comune a termini superiori (chinoni o nitrosofenoli polisostituiti). In essi la stabilità dei legami etilenici pare sia influenzata dalla presenza dei gruppi sostituenti (alchili o atomi di alogeno che siano), ne segue quindi una maggiore difficoltà per la trasformazione del nucleo chinonico nell' esametilenico.

Per ciò poi che riguarda i nitrosofenoli polisostituiti (nitrosotimolo, nitrosocarvacrolo) la incapacità di addizionare cloro, si potrebbe forse spiegare ammettendo la prevalenza della forma fenolica sulla ossimica, del nucleo benzenico, cioè, sul chinonico. Però si potrebbe sempre objettare che tale l' ipotesi non abbia ragione di essere

visto che i. corrispondenti chinoni presentano un identico comportamento.

Indeciso rimane inoltre il modo di comportarsi dei derivati ortobisostituiti ; del naftochinone, come dissi, è conosciuto un bicloruro e un bibromuro, l' ortodiclorochinone invece è rimasto inalterato per azione di cloro a freddo. Ciò potrà esser chiarito da ulteriori esperienze; per ora ho dovuto limitarmi a quelle suesposte per le difficoltà presentatesi nella preparazione del materiale di partenza.

Palermo. Istituto di Chimica generale della R. Università.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXVII

N

O

P

R

S

T

V

W

Z

INDICE DELLE MATERIE

I volami I e II vengono indicate colle lettere e e *b*.

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

X

Z